

PCT

ORGANISATION MONDIALE
Bure

WO 9603044A1

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

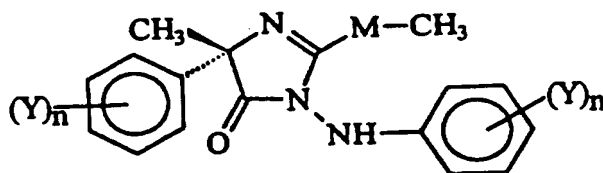
(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A01N 43/50 // (A01N 43/50, 59:26, 57:12, 47:38, 47:34, 47:14, 43:76, 43:653, 43:54, 43:40, 37:50, 37:46, 37:38, 37:34)	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/03044 (43) Date de publication internationale: 8 février 1996 (08.02.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00972 (22) Date de dépôt international: 20 juillet 1995 (20.07.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/09331 22 juillet 1994 (22.07.94) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE POULENC AGROCHIMIE [FR/FR]; 14/20, rue Pierre- Baizet, F-69009 Lyon (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): LATORSE, Marie- Pascale [FR/FR]; Lieudit "Le Jannot", F-69210 Sourcieux- les-Mines (FR). (74) Représentant commun: RHONE POULENC AGROCHIMIE; DPI - M. Granet, Pierre, 14/20, rue Pierre-Baizet, F-69009 Lyon (FR).		(81) Etats désignés: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, MW, SD, SZ, UG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: FUNGICIDAL COMPOSITION INCLUDING A 2-IMIDAZOLINE-5-ONE

(54) Titre: COMPOSITION FONGICIDE COMPRENANT UNE 2-IMIDAZOLINE-5-ONE

(57) Abstract

A fungicidal composition including a compound A of formula (I), wherein M is an oxygen or sulphur atom, n is 0 or 1, and Y is a fluorine or chlorine atom or a methyl radical; and at least one fungicidal compound B. A method for preventing or controlling phytopathogenic fungi on crops by applying an effective and non-plant-poisonous amount of said composition on the exposed parts of the plants is also disclosed.



(I)

(57) Abrégé

Composition fongicide comprenant un composé A de formule (I), dans laquelle: M représente un atome d'oxygène ou de soufre; n est un nombre entier égal à 0 ou 1; Y est un atome de fluor ou de chlore, ou un radical méthyle; et au moins un composé fongicide B. Procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique sur les parties aériennes des végétaux une quantité efficace et non phytotoxique d'une telle composition.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Composition fongicide comprenant une 2-imidazoline-5-one

5 La présente invention a pour objet une composition fongicide comprenant un composé de type 2-imidazoline-5-one et un procédé mettant en oeuvre ladite composition et destiné à protéger, à titre curatif ou préventif, les cultures contre les attaques fongiques.

10 On connaît, notamment par la demande de brevet européen EP 551048, des composés racémiques dérivés de 2-imidazoline-5-ones à action fongicide, permettant de prévenir la croissance et le développement de champignons phytopathogènes susceptibles d'attaquer les cultures.

15 Il est cependant toujours désirable d'améliorer le spectre d'activité et l'efficacité de tels composés à action fongicide.

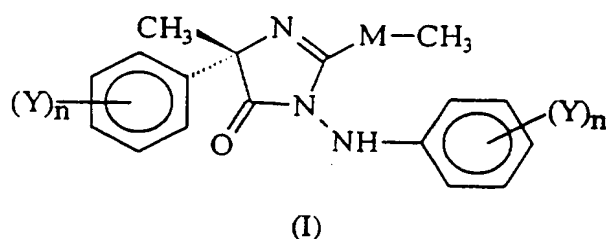
 Il est aussi souhaitable de disposer de produits fongicides ayant une activité curative, puisque dans ce cas il est possible de diminuer le nombre des traitements préventifs systématiques, tout en assurant un bon contrôle des parasites.

20 Il est également très souhaitable de disposer de produits fongicides bénéficiant d'une persistance d'action améliorée, de nature à espacer dans le temps le nombre de traitements phytosanitaires nécessaires au bon contrôle des parasites.

25 Il est dans tous les cas particulièrement avantageux de pouvoir diminuer la quantité de produits chimiques épandus dans l'environnement, tout en assurant une protection performante des cultures contre les attaques fongiques.

30 Il a maintenant été trouvé qu'un (ou plusieurs) des objectifs précédents pouvait être atteint grâce à la composition fongicide selon la présente invention.

 La présente invention a donc pour objet en premier lieu une composition fongicide comprenant un composé A de formule (I) :



dans laquelle :

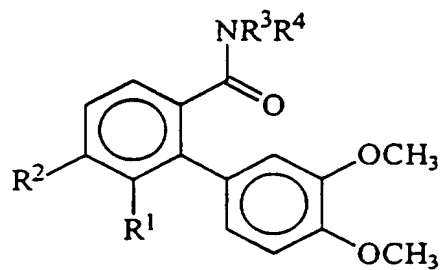
- M représente un atome d'oxygène ou de soufre ;
- n est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- Y est un atome de fluor ou de chlore, ou un radical méthyle ;

et au moins un composé fongicide B choisi dans le groupe comprenant :

- les dérivés de l'acide dithiocarbamique et de ses sels comme le manèbe, le mancozèbe, le zinèbe, le métirame-zinc,
- les dérivés de l'acide phosphoreux comme les phosphites métalliques tel que le phoséthyl-Al, et l'acide phosphoreux lui-même et ses sels alcalins ou alcalino-terreux,
- les dérivés chlorés du benzène, tels que le chlorothalonil,
- les dérivés comprenant un hétérocycle renfermant de 1 à 2 atomes d'azote tels que le fluazinam, le fludioxonil, le prochloraz,
- les dérivés de triazoles tels que le bromuconazole, le cyproconazole, le difenoconazole, le diniconazole, l'époxyconazole, le fenbuconazole, le flusilazole, le flutriafol, l'hexaconazole, le metconazole, le tebuconazole, le tetraconazole, le triticonazole,
- les dérivés dicarboximides comme le captane, le folpel, le captafol, l'iprodione, la procymidone, la vinchlozoline,
- le cuivre ou les dérivés organiques ou inorganiques du cuivre, comme l'oxychlorure de cuivre ou l'hydroxyde de cuivre,
- les amides telles que le cymoxanil, le métalaxyl, le bénomyl et l'oxadixyl,
- les dérivés de morpholine tels que le diméthomorphe, le dodémorphe, le tridémorphe, le fenpropimorphe, la fenpropidine, le triadimenol,
- les dérivés de type méthoxyacrylate tels que le méthyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-méthoxyacrylate, le méthyl-

(E)-methoximino[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetate, ou encore le N-méthyl-(E)-methoxymino[2-(2,5-diméthyl phenoxy)méthyl]phényl]acetamide,

- les dérivés de guanidine tels que la dodine,
- un dérivé de type phénylbenzamide de formule (II) :



(II)

dans laquelle :

- R^1 et R^2 , identiques ou différents, sont un atome d'hydrogène ou d'halogène, ou un radical alkyle éventuellement halogéné, et

- R^3 et R^4 , identiques ou différents, sont un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone.

La composition fongicide selon l'invention comprend avantageusement les composants A et B dans un rapport en poids A/B, compris entre 0,0005 et 50, de préférence entre 0,001 et 10.

Il est bien entendu que ladite composition fongicide peut renfermer un seul composé B ou plus d'un tel composé, par exemple 1, 2 ou 3 composés B selon l'utilisation à laquelle elle est destinée.

On préfère la composition fongicide selon l'invention pour laquelle le composé A est le composé de formule (I) dans laquelle M est un atome de soufre et n est égal à 0, encore appelé la (4-S) 4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one.

On préfère comme signification du composé B l'un des dérivés suivants:

- un dérivé de l'acide dithiocarbamique et de ses sels choisi parmi le manèbe, le mancozèbe, le métirame-zinc,
- un dérivé de l'acide phosphoreux choisi parmi le phoséthyl-Al, et l'acide phosphoreux lui-même et ses sels de calcium ou de potassium,
- le chlorothalonil,
- un dérivé comprenant un hétérocycle renfermant de 1 à 2 atomes d'azote choisi parmi le fluazinam, le fludioxonil, le prochloraz,

- un dérivé de triazole choisi parmi le bromuconazole, le difenoconazole, l'epoxyconazole, le tebuconazole, le triticonazole,
- un dérivé dicarboximide choisi parmi le folpel ou l'iprodione,
- un dérivé du cuivre choisi parmi l'oxychlorure de cuivre ou l'hydroxyde de cuivre,
- une amide choisi parmi le cymoxanil, le métalaxyl ou l'oxadixyl,
- le diméthomorphe,
- le dérivé de type phénylbenzamide qui répond à la formule (I) dans laquelle R¹ représente un atome d'hydrogène, R² représente un radical trifluorométhyl, R³ représente un radical méthyle et R⁴ représente un radical éthyle, autrement dit le dérivé de type phénylbenzamide appelé N-méthyl-N-éthyl-2-(3,4-diméthoxyphényl)-4-trifluorométhylbenzamide.

Parmi les significations plus spécialement préférées du composé B définies ci-dessus, on préfère encore le phoséthyl Al, le mancozèbe, le cymoxanil, le diméthomorphe, l'oxadixyl ou le N-méthyl-N-éthyl-2-(3,4-diméthoxyphényl)-4-trifluorométhylbenzamide. De manière parfaitement inattendue, la composition selon l'invention améliore alors de façon notable l'action des matières actives prises séparément pour un certain nombre de champignons particulièrement nuisibles pour les cultures, comme en particulier la vigne ou les solanées. Cette amélioration se traduit notamment par une diminution des doses de chacun des constituants, ce qui est particulièrement avantageux pour l'utilisateur et l'environnement. Le produit fongicide présente ainsi des propriétés synergiques attestées par l'application de la méthode de Tamme, "Isoboles, a graphic representation of synergism in pesticides" Netherlands Journal of Plant Pathology, 70(1964), p. 73-80 ou comme défini par Limpel, L.E., P.H. Schuldt et D.Lammont, 1962, Proc. NEWCC 16:48-53, en utilisant la formule suivante, encore appelée formule de Colby :

$$E = X + Y - X.Y/100$$

dans laquelle:

- E est le pourcentage attendu d'inhibition de la croissance du champignon par un mélange des deux fongicides A et B à des doses définies, respectivement égales à a et b ;

- X est le pourcentage d'inhibition observé par le fongicide A à la dose a,
- Y est le pourcentage d'inhibition observé par le fongicide B à la dose b.

5 Quand le pourcentage d'inhibition observé du mélange est supérieur à E, il y a synergie.

De manière préférée, lorsque le composant B est un dérivé de l'acide phosphoreux, et est notamment le phoséthyl-Al, le rapport A/B est compris
10 entre 0,001 et 2, de préférence entre 0,002 et 1.

De manière préférée, lorsque le composant B est un dérivé de formule (II), et est notamment le N-méthyl-N-éthyl-2-(3,4-diméthoxyphényl)-4-trifluorométhylbenzamide, le rapport A/B est compris entre 0,1 et 10, de
15 préférence entre 0,2 et 10, et de façon encore plus préférée entre 0,25 et 4.

De manière préférée, lorsque le composant B est le cymoxanil, le rapport A/B est compris entre 0,05 et 4, de préférence entre 0,2 et 4, et de
façon encore plus préférée entre 0,25 et 4.

De manière préférée, lorsque le composant B est l'oxadixyl, le rapport A/B est compris entre 0,5 et 30, de préférence entre 0,5 et 10.

20 De manière préférée, lorsque le composant B est un dérivé de l'acide dithiocarbamique tel que le mancozèbe, le rapport A/B est compris entre 0,02 et 2, de préférence entre 0,1 et 1.

De manière préférée, lorsque le composant B est un dérivé de morpholine et notamment le diméthomorphe, le rapport A/B est compris entre
25 0,1 et 2, de préférence entre 0,2 et 1.

Le composé A est décrit dans la demande de brevet européen N° 94420167.2 non publiée au jour du dépôt de la présente demande de brevet.

30 Le composé A de formule (I) dans laquelle M est un atome de soufre et n est égal à 0, autrement dit la (4-S) 4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one, peut être préparé de la façon suivante.

Préparation de la (4-S) 4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one :

35 Cette préparation s'effectue en deux étapes.

Première étape :

Dans une première étape, on prépare tout d'abord le (2-S) 2-isothiocyanato-2-phényl propionate de méthyle, selon un des procédés cités dans Sulfur Reports Volume 8 (5) pages 327-375 (1989), à partir de l' amino ester correspondant, lui-même obtenu facilement à partir de l' α -aminoacide.

Ainsi, dans un réacteur de 20 l, on introduit 780 g (3,61 moles) de (+) chlorydrate de (2-S) 2-amino-2-phényl propionate de méthyle puis 3,4 l d'eau. La température est amenée à 20 °C. On ajoute 3,4 l de toluène puis on additionne par fraction 911 g (10,8 moles) d'hydrogénocarbonate de sodium pendant 1 heure. La température descend à 8-9°C. On coule 276 ml (3,61 moles) de thiophosgène pendant 2 heures. La réaction s'accompagne d'un dégagement gazeux et d'une élévation de température qui atteint 24°C en fin de coulée. Le milieu est encore maintenu 2 heures sous agitation. Après décantation, la phase aqueuse est extraite avec 2 l de toluène. Les phases toluéniques réunies sont lavées avec 4 l d'eau puis séchées sur sulfate de magnésium. La solution est concentrée sous pression réduite.

On obtient ainsi 682 g de (+) (2-S) 2-isothiocyanato-2-phényl propionate de méthyle sous la forme d'une huile légèrement colorée (Rendement = 85 %).

On mesure un pouvoir rotatoire, selon la méthode usuelle et pour une solution de 0,78 g de produit dans 100 ml de chloroforme, égal à + 16° (+ ou - 6,4°), à une température de 29°C.

Deuxième étape :

Dans une deuxième étape, 682 g (3,08 moles) de (2-S) 2-phényl-2-isothiocyanato propionate de méthyle, préparé de la manière qui vient d'être décrite sont dissous dans 4 l de tétrahydrofurane anhydre, puis introduits dans un réacteur de 20 l parcouru par un courant d'argon . L'ensemble est refroidi à 15°C. On coule 343 g (3,08 moles) de phénylhydrazine dissoute dans 2 l de tétrahydrofurane en 30 mn en maintenant la température entre 15°C et 18°C. Le milieu est maintenu sous agitation pendant 40 mn puis refroidi à 0°. On coule une solution de 346 g (3,08 moles) de tertiobutylate de potassium dans 4 l de tétrahydrofurane en 1 heure tout en maintenant la température à 0°C. L'agitation du milieu est poursuivie pendant 2 heures à 0°C et on observe la formation d'un précipité rose clair. On coule 218 ml (3,39 moles) d'iodure de

méthyle en 15 mn en maintenant la température entre 0°C et 3°C puis on laisse remonter la température à l'ambiante en maintenant l'agitation pendant 2 heures. Le mélange réactionnel est versé sur 5 l d'eau. Après décantation, la phase aqueuse est extraite avec 3 fois 3 l d'acétate d'éthyle. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec 5 l d'eau, séchées sur sulfate de magnésium puis concentrées sous pression réduite. On obtient 1099 g d'un solide brun. Celui-ci est recristallisé dans 2 l de toluène.

On obtient, après séchage, 555 g de (+) (4-S) 4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one sous la forme d'un solide blanc cassé fondant à 138°C (Rendement = 58 %).

On mesure un pouvoir rotatoire, selon la méthode usuelle et pour une solution de 0,86 g de produit dans 100 ml d'éthanol, égal à + 61,1° (+ ou - 2, 9°) à 27 °C.

On mesure par chromatographie liquide haute performance sur phase chirale un taux d'excès énantiomérique(e.e) supérieur à 98 %.

Le composé A de formule (I) dans laquelle M est un atome d'oxygène et n est égal à 0 est obtenu en faisant réagir la (4-S) 4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one avec du méthanol et en présence de sodium, selon un procédé décrit dans la demande de brevet EP 599749.

Le composé A de formule (I) dans laquelle n est égal à 1 est obtenu à partir des modes de réalisation indiqués précédemment moyennant des modifications des réactifs de départ aisément accessibles à l'homme du métier.

Les structures correspondant aux noms communs des matières actives fongicides figurant dans la définition de B sont indiquées dans l'un au moins des 2 ouvrages suivants:

- "The pesticide manual" édité par Charles R. Worthing et Raymond J. Hance et publié par le British Crop Protection Council, 9ème édition ;

- l'Index phytosanitaire 1994, édité par l'Association de Coordination Technique Agricole, 30ème édition.

En ce qui concerne les dérivés de type méthoxyacrylate, le méthyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylate est décrit dans la demande internationale WO 9208703 ; le méthyl-(E)-

methoximino[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetate est décrit dans la demande de brevet européen EP 253213 ; le N-méthyl-(E)-methoxymino[2-(2,5-diméthylphénoxyméthyl)phényl]acetamide est décrit dans la demande de brevet européen EP 398692.

5 Le dérivé de type phénylbenzamide est décrit dans la demande de brevet européen EP 0 578 586 publiée le 12 Janvier 1994.

10 La composition fongicide selon l'invention comprend, comme matière active, le composé A et au moins un composé B en mélange avec les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture et les agents tensio-actifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensio-actifs usuels. Ces compositions recouvrent non seulement les compositions prêtes à être appliquées sur la culture à traiter
15 au moyen d'un dispositif adapté, tel qu'un dispositif de pulvérisation, mais également les compositions concentrées commerciales qui doivent être diluées avant application sur la culture. On désigne par matière active la combinaison du composé A avec au moins un composé B.

20 Ces compositions peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc... Plus généralement les composés A et B peuvent être combinés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

25 D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % (en poids) de matière active, un ou plusieurs supports solides ou liquides et, éventuellement, un ou plusieurs agents tensioactifs.

30 Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est combinée pour faciliter son application sur les parties aériennes de la plante. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment sur la plante traitée. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc...) ou liquide
35 (eau, alcools, notamment le butanol etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents tensioactifs. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

Ainsi donc, les compositions à usage agricole selon l'invention peuvent contenir la matière active dans de très larges limites, allant de 0,05 % à 95 % (en poids). Leur teneur en agent tensio-actif est avantageusement comprise entre 5 % et 40 % en poids.

Ces compositions selon l'invention sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage (à teneur en matière active pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en matière active dans ces granulés étant entre 0,5 et 80 % pour ces derniers cas), les comprimés ou tablettes effervescentes.

La composition fongicide selon l'invention peut encore être utilisée sous forme de poudres pour poudrage ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 50 g de matière active et 950 g de talc ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les concentrés émulsionnables, les

émulsions, les suspensions concentrées, les aérosols, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser), les pâtes, les gels.

Les concentrés émulsionnables ou solubles comprennent le plus souvent 10 à 80 % de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,001 à 20 % de matière active.

En plus du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir quand c'est nécessaire, 2 à 20 % d'additifs appropriés comme les stabilisants, les agents tensio-actifs, les agents de pénétration, les inhibiteurs de corrosion, les colorants ou les adhésifs précédemment cités.

A partir de ces concentrés, on peut obtenir par dilution avec de l'eau des émulsions de toute concentration désirée, qui conviennent particulièrement à l'application sur les cultures.

A titre d'exemple, voici la composition de quelques concentrés émulsionnables :

Exemple CE 1 :

- matière active	400 g/l
- dodécylbenzène sulfonate alcalin	24 g/l
- nonylphénol oxyéthylé à 10 molécules	
d'oxyde d'éthylène	16 g/l
- cyclohexanone	200 g/l
- solvant aromatique	q.s.p. 1 litre

Selon une autre formule de concentré émulsionnable, on utilise :

Exemple CE 2

- matière active	250 g
- huile végétale époxydée	25 g
- mélange de sulfonate d'alcoylaryle et	
d'éther de polyglycol et d'alcools gras	100 g
- diméthylformamide	50 g
- xylène	575 g

Les suspensions concentrées, également applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas

et elles contiennent habituellement de 10 à 75 % de matière active, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble : certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

A titre d'exemple, voici une composition de suspension concentrée :

Exemple SC 1 :

	- matière active	500 g
	- phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé	50 g
15	- alkylphénol polyéthoxylé	50 g
	- polycarboxylate de sodium	20 g
	- éthylène glycol	50 g
	- huile organopolysiloxanique (antimousse)	1 g
	- polysaccharide	1,5 g
20	- eau	316,5 g

Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 30 % d'un agent mouillant, de 3 à 20 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0,1 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc...

Pour obtenir les poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans les mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée et ces suspensions sont utilisables très avantageusement en particulier pour l'application sur les feuilles des végétaux.

A la place des poudres mouillables, on peut réaliser des pâtes. Les conditions et modalités de réalisation et d'utilisation de ces pâtes sont semblables à celles des poudres mouillables ou poudres à pulvériser.

A titre d'exemple, voici diverses compositions de poudres mouillables (ou poudres à pulvériser) :

Exemple PM 1

- matière active	50%
- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)	2,5%
- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant)	5%
- craie (support inerte)	42,5%

Exemple PM 2 :

- matière active	10%
- alcool synthétique oxo de type ramifié, en C13 éthoxylé par 8 à 10 oxyde d'éthylène (agent mouillant)	0,75%
- lignosulfonate de calcium neutre (agent dispersant)	12%
- carbonate de calcium (charge inerte)	q.s.p. 100 %

Exemple PM 3 :

Cette poudre mouillable contient les mêmes ingrédients que dans l'exemple précédent, dans les proportions ci-après :

- matière active	75%
- agent mouillant	1,50%
- agent dispersant	8%
- carbonate de calcium (charge inerte)	q.s.p. 100%

Exemple PM 4 :

- matière active	90%
- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)	4%
- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant)	6%

Exemple PM 5 :

	- matière active	50%
	- mélange de tensio-actifs anioniques et non ioniques (agent mouillant)	2,5%
	- lignosulfonate de sodium (agent dispersant)	5%
5	- argile kaolinique (support inerte)	42,5%

Les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Les émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

Les compositions fongicides selon l'invention peuvent être formulées sous la forme de granulés dispersibles dans l'eau également compris dans le cadre de l'invention.

Ces granulés dispersibles, de densité apparente généralement comprise entre environ 0,3 et 0,6 ont une dimension de particules généralement comprise entre environ 150 et 2000 et de préférence entre 300 et 1500 microns.

La teneur en matière active de ces granulés est généralement comprise entre environ 1 % et 90 %, et de préférence entre 25 % et 90 %.

Le reste du granulé est essentiellement composé d'une charge solide et éventuellement d'adjuvants tensio-actifs conférant au granulé des propriétés de dispersibilité dans l'eau. Ces granulés peuvent être essentiellement de deux types distincts selon que la charge retenue est soluble ou non dans l'eau. Lorsque la charge est hydrosoluble, elle peut être minérale ou, de préférence, organique. On a obtenu d'excellents résultats avec l'urée. Dans le cas d'une charge insoluble, celle-ci est de préférence minérale, comme par exemple le kaolin ou la bentonite. Elle est alors avantageusement accompagnée d'agents tensio-actifs (à raison de 2 à 20 % en poids du granulé) dont plus de la moitié est, par exemple, constituée par au moins un agent dispersant, essentiellement anionique, tel qu'un polynaphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux ou un lignosulfonate alcalin ou alcalino-terreux, le reste étant constitué par des mouillants non ioniques ou anioniques tel qu'un alcoyl naphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux.

Par ailleurs, bien que cela ne soit pas indispensable, on peut ajouter d'autres adjuvants tels que des agents anti-mousse.

Le granulé selon l'invention peut être préparé par mélange des ingrédients nécessaires puis granulation selon plusieurs techniques en soi
5 connues (drageoir, lit fluide, atomiseur, extrusion, etc...). On termine généralement par un concassage suivi d'un tamisage à la dimension de particule choisie dans les limites mentionnées ci-dessus. On peut encore utiliser des granulés obtenus comme précédemment puis imprégnés avec une composition contenant la matière active.

10 De préférence, il est obtenu par extrusion, en opérant comme indiqué dans les exemples ci-après.

Exemple GD1 : Granulés dispersibles

Dans un mélangeur, on mélange 90 % en poids de matière active
15 et 10 % d'urée en perles. Le mélange est ensuite broyé dans un broyeur à broches. On obtient une poudre que l'on humidifie avec environ 8 % en poids d'eau. La poudre humide est extrudée dans une extrudeuse à rouleau perforé. On obtient un granulé qui est séché, puis concassé et tamisé, de façon à ne
20 garder respectivement que les granulés d'une dimension comprise entre 150 et 2000 microns.

Exemple GD2 : Granulés dispersibles

Dans un mélangeur, on mélange les constituants suivants :

- | | |
|--|-----|
| - matière active | 75% |
| 25 - agent mouillant (alkylnaphtalène sulfonate de sodium) | 2% |
| - agent dispersant (polynaphtalène sulfonate de sodium) | 8% |
| - charge inerte insoluble dans l'eau (kaolin) | 15% |

30 Ce mélange est granulé en lit fluide, en présence d'eau, puis séché, concassé et tamisé de manière à obtenir des granulés de dimension comprise entre 0,15 et 0,80 mm.

Ces granulés peuvent être utilisés seuls, en solution ou dispersion dans de l'eau de manière à obtenir la dose cherchée. Ils peuvent aussi être utilisés pour préparer des associations avec d'autres matières actives, notamment

fongicides, ces dernières étant sous la forme de poudres mouillables, ou de granulés ou suspensions aqueuses.

En ce qui concerne les compositions adaptées au stockage et au transport, elles contiennent plus avantageusement de 0,5 à 95 % (en poids) de matière active.

L'invention a enfin pour objet un procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique sur les parties aériennes des végétaux une quantité efficace et non phytotoxique d'une composition fongicide selon l'invention.

Les champignons phytopathogènes des cultures qui peuvent être combattus par ce procédé sont notamment ceux :

- du groupe des oomycètes :

- du genre *Phytophthora* tel que *Phytophthora infestans* (mildiou des solanées, notamment de la pomme de terre ou de la tomate), *Phytophthora citrophthora*, *Phytophthora capsici*, *Phytophthora cactorum*, *Phytophthora palmivora*, *Phytophthora cinnamoni*, *Phytophthora megasperma*, *Phytophthora parasitica*,

- de la famille des Péronosporacées, notamment *Plasmopara viticola* (mildiou de la vigne), *Plasmopara halstedei* (mildiou du tournesol), *Pseudoperonospora sp* (notamment mildiou des cucurbitacées et du houblon), *Bremia lactucae* (mildiou de la laitue), *Peronospora tabacinae* (mildiou du tabac),

- du groupe des adélomycètes :

- du genre *Alternaria*, par exemple *Alternaria solani* (alternariose des solanées, et notamment de la tomate et des pommes de terre),

- du genre *Guignardia*, notamment *Guignardia bidwelli* (black rot de la vigne),

- du genre *Oïdium*, par exemple oïdium de la vigne (*Uncinula necator*) ; oïdium des cultures légumières, par exemple *Erysiphe polygoni* (oidium des crucifères) ; *Leveillula taurica*, *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuligena*; (oïdium des cucurbitacées, des composées, de la tomate) ; *Erysiphe communis* (oïdium de la betterave et du chou) ; *Erysiphe pisi* (oïdium du pois, de la luzerne) ; *Erysiphe polyphaga* (oïdium du haricot et du concombre) ;

Erysiphe umbelliferarum (oïdium des ombellifères, notamment de la carotte) ;
Sphaerotheca humuli (oïdium du houblon) ; *Erysiphe graminis* (oïdium des
céréales).

- du genre *Septoria*, par exemple *Septoria nodorum* ou
5 *Septoria tritici* (septoriose des céréales) ;

- du groupe des Basidiomycètes :

- du genre *Puccinia*, par exemple *Puccinia recondita* ou
striiformis (rouilles du blé).

La composition fongicide objet de l'invention est appliquée au moyen
10 de différents procédés de traitement tels que :

- la pulvérisation sur les parties aériennes des cultures à traiter
d'un liquide comprenant ladite composition,

- le poudrage, l'incorporation au sol de granulés ou de poudres,
l'arrosage, l'injection dans les arbres ou le badigeonnage.

15 La pulvérisation d'un liquide sur les parties aériennes des cultures à
traiter est le procédé de traitement préféré.

Par "quantité efficace et non phytotoxique", on entend une quantité de
composition selon l'invention suffisante pour permettre le contrôle ou la
destruction des champignons présents ou susceptibles d'apparaître sur les
20 cultures, et n'entraînant pour lesdites cultures aucun symptôme de phytotoxicité.
Une telle quantité est susceptible de varier dans de larges limites selon le
champignon à combattre, le type de culture, les conditions climatiques, et la
nature du composé B compris dans la composition fongicide selon l'invention.
Cette quantité peut être déterminé par des essais systématiques au champ, à la
25 portée de l'homme du métier.

Dans les conditions usuelles de la pratique agricole, des doses de
composition fongicide selon l'invention par volume de liquide de pulvérisation
allant de 1 g/hl à 500 g/hl, correspondant sensiblement à des doses par hectare
comprises entre 10 g/ha et 5000 g/ha donnent généralement de bons résultats.

30

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de
l'invention, qu'ils ne limitent en aucune façon.

Dans ces exemples, le composé A utilisé est la (4-S) 4-méthyl-2-
35 méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one.

Dans les figures jointes au présent texte, la dose de chaque matière active prise isolément, requise pour le contrôle du champignon phytopathogène au niveau indiqué, est comparée avec celle des 2 matières actives prises en mélange. La dose efficace de chaque matière active prise isolément est indiquée sur l'axe des abscisses et des ordonnées et une ligne droite est tracée coupant ces 2 axes et reliant ces 2 doses. Lorsqu'une matière active prise isolément n'est pas efficace (par exemple le fosetyl-Al dans la figure 1) la ligne droite est parallèle à l'axe des coordonnées qui indique les doses de cette matière active. En ce qui concerne les 2 matières actives prises en mélange, la dose du mélange à un ratio donné est indiquée par un point. Une droite est tracée entre ce point et l'origine du système d'axe, de sorte que le ratio des matières actives peut être indiqué commodément pour chaque ratio testé.

Exemple 1 : Essai in vivo de l'association de A avec le phoséthyl-Al sur *Phytophthora infestans* (mildiou de la tomate) par traitement préventif à 48 heures

On prépare une suspension de 60 mg comprenant les composés A et B dans un mélange liquide constitué de 0,3 ml d'un agent tensioactif (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau et de 60 ml d'eau.

Le composant B est le phoséthyl-Al ; le rapport A/B est 0,05 - 0,1 - 1.

Des plants de tomate (variété Marmande) sont cultivés dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés d'un mois (stade 5 à 6 feuilles, hauteur 12 à 15 cm), ils sont traités par pulvérisation de la suspension ci-dessus.

Au bout de 48 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation au moyen d'une suspension aqueuse de spores (30000 sp/cm^3) de *Phytophthora infestans*.

Après cette contamination, les plants de tomate sont mis en incubation pendant 7 jours à 20°C environ en atmosphère saturée d'humidité.

La lecture se fait 7 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Les résultats obtenus sont reportés sous forme de points, correspondant à 90% de destruction du parasite et placés dans un diagramme de Tammes qui

comporte en abscisse les doses de A exprimées en mg/l et en ordonnée les doses de B également en mg/l.

On obtient le diagramme de la figure 1 dans lequel il apparaît que le Phoséthyl-Al n'a, lorsqu'il est appliqué seul, aucune efficacité dans les conditions de l'essai. Il apparaît cependant que l'addition de Phoséthyl-Al permet, de façon parfaitement inattendue, d'abaisser la dose de A nécessaire à la destruction de 90 % du parasite en dessous de 309 mg/l qui correspond à la dose de A seul qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir le même pourcentage de destruction.

La disposition des points obtenue indique donc un effet unilatéral, qualifié en langue anglaise selon la méthode de Tammes citée précédemment de "one sided effect". Cette disposition correspond à une isobole de type II selon ladite méthode (page 74 de la référence bibliographique correspondante déjà citée) et est caractéristique d'une synergie.

Exemple 2 : Essai in vivo de l'association de A avec le phoséthyl-Al sur *Plasmopara viticola* (mildiou de la vigne) par traitement préventif à 72 heures

On prépare une suspension de 60 mg comprenant les composés A et B dans un mélange liquide constitué de 0,3 ml d'un agent tensioactif (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau et de 60 ml d'eau.

Le composant B est le phoséthyl-Al ; le rapport A/B est 0,002 - 0,004 - 0,02.

Des boutures de vigne (*Vitis vinifera*), variété Chardonnay, sont cultivées dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés de 2 mois (stade 8 à 10 feuilles, hauteur de 10 à 15 cm), ils sont traités par pulvérisation au moyen de la suspension ci-dessus.

Des plants utilisés comme témoins sont traités par une suspension similaire mais ne contenant pas de matière active ("blanc de formulation").

Après séchage pendant 72 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores de *Plasmopara viticola*

obtenue à partir de feuilles sporulées contaminées 7 jours auparavant. Ces spores sont mises en suspension à raison de 100 000 unités par cm³.

Les plants contaminés sont ensuite mis en incubation pendant deux jours à 18°C environ, en atmosphère saturée d'humidité puis pendant 5 jours à 20-22°C sous 90-100% d'humidité relative.

La lecture se fait 7 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Les résultats obtenus sont reportés sous forme de points, correspondant à 90% de destruction du parasite et placés dans un diagramme d'isobole de Tammes qui comporte en abscisse les doses de A exprimées en mg/l et en ordonnée les doses de B également en mg/l.

On obtient le diagramme de la figure 2 dans lequel il apparaît que le Phoséthyl-Al n'a, lorsqu'il est appliqué seul, aucune efficacité dans les conditions de l'essai. Il apparaît cependant que l'addition de Phoséthyl-Al permet, de façon parfaitement inattendue, d'abaisser la dose de A nécessaire à la destruction de 90 % du parasite en dessous de 20 mg/l qui correspond à la dose de A seul qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir le même pourcentage de destruction.

La disposition des points obtenue indique donc un effet unilatéral, qualifié en langue anglaise selon la méthode de Tammes citée précédemment de "one sided effect". Cette disposition correspond à une isobole de type II selon ladite méthode (page 74 de la référence bibliographique correspondante déjà citée) et est caractéristique d'une synergie.

Exemple 3 : Essai in vivo de l'association de A avec le mancozèbe sur *Plasmopara viticola* (mildiou de la vigne) par traitement préventif à 24 heures

On répète l'exemple 2 en utilisant comme composant B le mancozèbe, en adoptant des concentrations de A et B dans la suspension de traitement des plants égales respectivement à 3,2 et 12,5 mg/l, et enfin en procédant à la contamination 24 heures après le traitement.

L'efficacité mesurée, ainsi que l'efficacité des produits A et B seuls mesurée dans les mêmes conditions, est indiquée dans le tableau ci-dessous.

	Dose (en mg/l)	Efficacité (en %)
composé A	3,2	80,8
mancozèbe	12,5	0
composé A + mancozèbe	3,2 + 12,5	90,4

Exemple 4 : Essai in vivo de l'association de A avec le cymoxanil sur
Phytophthora infestans (mildiou de la tomate) par traitement
préventif à 48 heures

On répète l'exemple 1 en utilisant comme composant B le cymoxanil,
en adoptant des rapports A/B dans la suspension de traitement des plants égaux
à 0,25 - 0,5 - 2 - 4 .

On obtient le diagramme de la figure 3 qui montre une disposition des
points analogue à l'exemple 1, caractéristique d'une synergie.

Exemple 5 : Essai in vivo de l'association de A avec le N-méthyl-N-
éthyl-2-(3,4-diméthoxyphényl)-4-trifluorométhylbenzamide sur
Phytophthora infestans (mildiou de la tomate) par traitement
préventif à 48 heures

On répète l'exemple 1 en utilisant comme composant B le N-méthyl-N-
éthyl-2-(3,4-diméthoxyphényl)-4-trifluorométhylbenzamide, et en adoptant des
rapports A/B dans la suspension de traitement des plants égaux à 0,25 - 0,5 - 1 -
2 - 4.

Les résultats obtenus sont reportés sous forme de points, correspondant
à 90% de destruction du parasite et placés dans un diagramme de Tammes qui
comporte en abscisse les doses de A exprimées en mg/l et en ordonnée les doses
de B également en mg/l.

On obtient le diagramme de la figure 4 dans lequel il apparaît que
l'addition d'une dose de A inférieure à 163 mg/l (qui correspond à la dose de A
seul qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir la destruction de 90 % du
parasite) permet, de façon parfaitement inattendue, d'abaisser la dose de B

nécessaire à la destruction de 90 % du parasite en dessous de 166 mg/l (cette valeur correspondant à la dose de B seul qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir ce même pourcentage de destruction).

La disposition des points obtenue indique donc un effet bilatéral, qualifié en langue anglaise selon la méthode de Tammes citée précédemment de "two sided effect". Cette disposition correspond à une isobole de type III selon ladite méthode (page 75 de la référence bibliographique correspondante déjà citée) et est caractéristique d'une synergie.

10

Exemple 6 : Essai in vivo de l'association de A avec le diméthomorphe sur *Phytophthora infestans* (mildiou de la tomate) par traitement préventif à 48 heures

15

On répète l'exemple 1 en utilisant comme composant B le diméthomorphe, et en adoptant des rapports A/B dans la suspension de traitement des plants égaux à 0,25 - 0,5 - 1.

20

On obtient le diagramme de la figure 5 dans lequel la disposition des points est analogue à celle obtenue pour l'exemple 5 et est caractéristique d'une synergie.

Exemple 7 : Essai in vivo de l'association de A avec l'oxadixyl sur *Plasmopara viticola* (mildiou de la vigne, souche sensible aux phénylamides) par traitement curatif à 48 heures

25

On prépare une suspension de 60 mg comprenant les composés A et B dans un mélange liquide constitué de 0,3 ml d'un agent tensioactif (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau et de 60 ml d'eau.

Le composant B est l'oxadixyl ; le rapport A/B est 0,5 - 1 - 2 - 4..

30

Des boutures de vigne (*Vitis vinifera*), variété Chardonnay, sont cultivées dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés de 2 mois (stade 8 à 10 feuilles, hauteur de 10 à 15 cm), ils sont contaminés par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores de *Plasmopara viticola* obtenue à partir de feuilles sporulées contaminées 7 jours auparavant. Ces spores sont mises en suspension à raison de 100 000 unités par cm³.

35

Les plants contaminés sont ensuite traités 48 heures après contamination par pulvérisation au moyen de la suspension de produit fongicide préparée ci-dessus

5 Des plants utilisés comme témoins sont traités par une suspension similaire mais ne contenant pas de matière active ("blanc de formulation").

Les plants contaminés puis traités sont ensuite mis en incubation pendant deux jours à 18°C environ, en atmosphère saturée d'humidité puis pendant 5 jours à 20-22°C sous 90-100% d'humidité relative.

10 La lecture se fait 7 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Les résultats obtenus sont reportés sous forme de points, correspondant à 70 % de destruction du parasite et placés dans un diagramme d'isobole de Tamme qui comporte en abscisse les doses de A exprimées en mg/l et en ordonnée les doses de B également en mg/l.

15 On obtient le diagramme de la figure 6 dans lequel la disposition des points est analogue à celle obtenue pour l'exemple 5 et est caractéristique d'une synergie.

20 Exemple 8 : Essai in vivo de l'association de A avec le chlorothalonil sur *Phytophthora infestans* (mildiou de la tomate) par traitement préventif à 48 heures

On répète l'exemple 1 en utilisant comme composé B le chlorothalonil ; le rapport A/B est 0,125 - 0,25 - 0,5 - 1 - 2. On reporte les résultats
25 correspondant à 70 % de destruction du parasite.

On obtient le diagramme de la figure 7 qui montre une disposition des points analogue à l'exemple 5, caractéristique d'une synergie.

30 Exemple 9 : Essai in vivo de l'association de A avec le diméthomorphe sur *Plasmopara viticola* (mildiou de la vigne) par traitement curatif à 48 heures

On répète l'exemple 7 en utilisant comme composé B le diméthomorphe ; le rapport A/B est 0,25 - 0,5 - 1 - 2 - 4. On reporte les résultats correspondant
35 à 90 % de destruction du parasite.

On obtient le diagramme de la figure 8 qui montre une disposition des points analogue à l'exemple 1, caractéristique d'une synergie.

5 Exemple 10 : Essai in vivo de l'association de A avec le métalaxyl
sur *Phytophthora infestans* (mildiou de la tomate, souche sensible
aux phénylamides) par traitement préventif à 48 heures

10 On répète l'exemple 1 en utilisant comme composé B le métalaxyl ; le
rapport A/B est 0,25 - 0,5 - 1 - 2. On utilise une souche sensible aux
phénylamides.

On obtient le diagramme de la figure 9 qui montre une disposition des
points analogue à l'exemple 1, caractéristique d'une synergie.

15 Exemple 11 : Essai in vivo de l'association de A avec le métalaxyl
sur *Plasmopara viticola* (mildiou de la vigne) par traitement
préventif à 24 heures

20 On répète l'exemple 2 en utilisant comme composé B le métalaxyl ; le
rapport A/B est : 2 - 4 - 8. On procède à la contamination des plants de vigne
24 heures après les avoir traités par la suspension comprenant le mélange de A
et de B.

25 On obtient le diagramme de la figure 10 qui montre une disposition des
points analogue à l'exemple 5, caractéristique d'une synergie.

30 Exemple 12 : Essai in vivo de l'association de A avec l'acide phosphoreux
sur *Phytophthora infestans* (mildiou de la tomate) par traitement
préventif à 48 heures

On répète l'exemple 1 en utilisant comme composé B l'acide
phosphoreux ; le rapport A/B est 0,025 - 0,05 - 0,1 - 0,2 - 1. On reporte les
résultats correspondant à 70 % de destruction du parasite.

On obtient le diagramme de la figure 11 qui montre une disposition des points également analogue à l'exemple 1, caractéristique d'une synergie.

5 Exemple 13 : Essai in vivo de l'association de A avec le sel de sodium de l'acide phosphoreux sur *Plasmopara viticola* (mildiou de la vigne) par traitement préventif à 24 heures

10 On répète l'exemple 2 en utilisant comme composé B le sel de sodium de l'acide phosphoreux ; le rapport A/B est : 0,025 - 0,05 - 0,1. On procède à la contamination des plants de vigne 24 heures après les avoir traités par la suspension comprenant le mélange de A et de B.

On obtient le diagramme de la figure 12 qui montre une disposition des points également analogue à l'exemple 2, caractéristique d'une synergie.

15

Exemple 14 : Essai in vivo de l'association de A avec le cymoxanil sur *Phytophthora infestans* (mildiou de la tomate) par traitement préventif à 48 heures

20

On répète l'exemple 1 en utilisant comme composé B le cymoxanil ; le rapport A/B est 0,25 - 0,5 - 1 - 2. On reporte les résultats correspondant à 70 % de destruction du parasite.

25 On obtient le diagramme de la figure 13 qui montre une disposition des points analogue à l'exemple 5, caractéristique d'une synergie.

Exemple 15 : Essai in vivo de l'association de A avec le cymoxanil sur *Phytophthora infestans* (mildiou de la tomate) par traitement curatif à 24 heures

30

On prépare une suspension de 60 mg comprenant les composés A et B dans un mélange liquide constitué de 0,3 ml d'un agent tensioactif (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau et de 60 ml d'eau.

35

Le composant B est le cymoxanil ; le rapport A/B est 0,25 - 0,5 - 1 - 2.

Des plants de tomate (variété Marmande) sont cultivés dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés d'un mois (stade 5 à 6 feuilles, hauteur 12 à 15 cm), ils sont contaminés par pulvérisation au moyen d'une suspension aqueuse de spores (30000 sp/cm³) de *Phytophthora infestans*.

Au bout de 24 heures, ces plants sont contaminés par pulvérisation de la suspension ci-dessus.

Ensuite, les plants de tomate sont mis en incubation pendant 7 jours à 20°C environ en atmosphère saturée d'humidité.

La lecture se fait 7 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Les résultats obtenus sont reportés sous forme de points, correspondant à 90% de destruction du parasite et placés dans un diagramme de Tamme qui comporte en abscisse les doses de cymoxanil exprimées en mg/l et en ordonnée les doses de A également en mg/l.

On obtient le diagramme de la figure 14 dans lequel la disposition des points indique un effet unilatéral caractéristique d'une synergie.

Exemple 16 : Essai in vivo de l'association de A avec le N-méthyl-N-éthyl-2-(3,4-diméthoxyphényl)-4-trifluorométhylbenzamide sur *Plasmopara viticola* (mildiou de la vigne) par traitement curatif à 48 heures

On répète l'exemple 7 en utilisant comme composant B le N-méthyl-N-éthyl-2-(3,4-diméthoxyphényl)-4-trifluorométhylbenzamide, en adoptant des rapports A/B dans la suspension de traitement des plants égaux à 0,25 - 0,5 - 1 - 4.

On obtient le diagramme de la figure 15 qui montre une disposition des points analogue à l'exemple 5, caractéristique d'une synergie.

Exemple 17 : Essai in vivo de l'association de A avec le méthyl-(E)-methoximino[α-(otolyloxy)-o-tolyl]acetate sur *Plasmopara viticola* (mildiou de la vigne) par traitement préventif à 24 heures

On répète l'exemple 2 en utilisant comme composant B le méthyl-(E)-methoximino[α -(otolyloxy)-o-tolyl]acetate, en adoptant des rapports A/B dans la suspension de traitement des plants égaux à 0,25 - 0,5 - 1. On procède à la contamination des plants de vigne 24 heures après les avoir traités par la suspension comprenant le mélange de A et de B.

On obtient le diagramme de la figure 16 qui montre une disposition des points analogue à l'exemple 5, caractéristique d'une synergie.

Exemple 18 : Essai in vivo de l'association de A avec le méthyl-(E)-methoximino[α -(otolyloxy)-o-tolyl]acetate sur *Plasmopara viticola* (mildiou de la vigne) par traitement curatif à 48 heures

On répète l'exemple 7 en utilisant comme composé B le méthyl-(E)-methoximino[α -(otolyloxy)-o-tolyl]acetate ; le rapport A/B est 0,25 - 0,5 - 1. On reporte les résultats correspondant à 90 % de destruction du parasite.

On obtient le diagramme de la figure 17 qui montre une disposition des points analogue à l'exemple 5 , caractéristique d'une synergie.

Exemple 19 : Essai in vivo de l'association de A avec le méthyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylate sur *Phytophthora infestans* (mildiou de la tomate) par traitement préventif à 48 heures

On répète l'exemple 1 en utilisant comme composé B le méthyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylate ; le rapport A/B est 0,25 - 0,5 - 1. On reporte les résultats correspondant à 90 % de destruction du parasite.

On obtient le diagramme de la figure 18 qui montre une disposition des points analogue à l'exemple 5, caractéristique d'une synergie.

Exemple 20 : Essai in vivo de l'association de A avec le fluazinam sur *Phytophthora infestans* (mildiou de la pomme de terre, souche sensible aux phenylamides) par traitement curatif à 24 heures

5 On répète l'exemple 15 en utilisant des plants de pomme de terre (variété Bintje) et en prenant comme composé B le fluazinam ; le rapport A/B est 0,11 - 0,33 - 1.

On obtient le diagramme de la figure 19.

10 Exemple 21 : Essai in vivo de l'association de A avec l'époxyconazole sur *Septoria nodorum* (septoriose du blé) par traitement préventif à 24 heures

15 On prépare une suspension concentrée aqueuse de A à 500 g/l.

Le composant B est l'époxyconazole dont on utilise une suspension concentrée aqueuse à 125 g/l.

On réalise ensuite des suspensions comprenant A et/ou B diluées dans l'eau, de manière à donner au rapport A/B les valeurs suivantes : 0,25 - 0,5.

20 Dans tous les cas on obtient une suspension diluée homogène.

Des graines de blé de la variété Talent sont cultivées dans des godets placés dans une cellule climatique dans laquelle la température est d'environ 10°C et l'humidité relative d'environ 70%. Lorsque ces plants sont âgés de 15 jours (taille de 8 à 10 cm) ils sont traités par application d'une suspension diluée, telle que préparée ci-dessus.

25 Cette application est réalisée au moyen d'un système de buse pulvérisant le liquide en forme d'un cône dont l'angle au sommet est compris entre 70 et 110°C. Un tel système est qualifié de buse à jet pinceau. Ce système de buse est fixé à un chariot qui effectue un mouvement de translation par rapport aux godets disposés sur un plateau fixe.

30 Un tel système permet d'exprimer la dose de A et/ou B appliquée en g par hectare.

Les conditions expérimentales sont telles que le volume de suspension aqueuse diluée appliqué aux godets est de 250 l/ha.

Au bout de 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation au moyen d'une suspension aqueuse de spores ($500\ 000\ \text{sp}/\text{cm}^3$) de *Septoria nodorum*.

5 Après cette contamination, les plants de blé sont mis en incubation pendant 7 jours à 20°C environ.

La lecture se fait 7 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins contaminés par le parasite, mais non traités.

10 Les résultats obtenus sont reportés sous forme de point, correspondant à 90% de destruction du parasite et placés dans un diagramme de Tammes qui comporte en abscisse la dose d'époxyconazole, exprimée en g/ha, et en ordonnée la dose de A également en g/ha.

On obtient le diagramme de la figure 20 qui montre une disposition des points analogue à l'exemple 1, caractéristique d'une synergie.

15

Exemple 22 : Essai in vivo de l'association de A avec l'époxyconazole sur *Puccinia recondita* (rouille brune du blé) par traitement préventif à 24 heures

20

On répète l'exemple 21 en donnant au rapport A/B les valeurs suivantes : 0,1 - 0,2 - 1 - 2, et en effectuant la contamination au moyen d'une suspension aqueuse de spores ($100\ 000\ \text{sp}/\text{cm}^3$) de *Puccinia recondita*.

La lecture se fait 10 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins contaminés par le parasite, mais non traités.

25

On obtient le diagramme de la figure 21.

Exemple 23 : Essai in vivo de l'association de A avec l'époxyconazole sur *Septoria tritici* (septoriose du blé) par traitement préventif à 24 heures

30

On répète l'exemple 21 en donnant au rapport A/B les valeurs suivantes : 0,25 - 0,5 - 1 et en utilisant des graines de blé de la variété Darius.

La contamination est effectuée au moyen d'une suspension aqueuse de spores (500 000 sp/cm³) de *Septoria tritici*, et l'incubation est réalisée à une température de 18°C et de 15°C la nuit pendant une période de 21 jours.

5 La lecture se fait 21 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins contaminés par le parasite, mais non traités.

On obtient le diagramme de la figure 22 qui montre une disposition des points analogue à l'exemple 21, caractéristique d'une synergie.

10 Exemple 24 : Essai in vivo de l'association de A avec le propiconazole sur *Puccinia recondita* (rouille brune du blé) par traitement préventif à 24 heures

15 On répète l'exemple 22 en prenant pour le composé B le propiconazole dont on utilise un concentré soluble à 125 g/l, et en donnant au rapport A/B les valeurs suivantes : 0,5 - 1 - 2.

On reporte les résultats correspondant à 70 % de destruction du parasite.

20 On obtient le diagramme de la figure 23 qui montre une disposition des points analogue à l'exemple 5, caractéristique d'une synergie.

25 Exemple 25 : Essai in vivo de l'association de A avec le propiconazole sur *Septoria nodorum* (septoriose du blé) par traitement préventif à 24 heures

On répète l'exemple 21 en prenant pour le composé B le propiconazole dont on utilise un concentré soluble à 125 g/l, et en donnant au rapport A/B les valeurs suivantes : 0,5 - 1 - 2.

30 On obtient le diagramme de la figure 24 qui montre une disposition des points caractéristique d'une synergie.

On répète également cet exemple en donnant au rapport A/B les valeurs suivantes : 0,1 - 0,2 - 1.

On obtient le diagramme de la figure 25 qui montre une disposition des points caractéristique d'une synergie.

5 Exemple 26 : Essai in vivo de l'association de A avec le propiconazole sur
Septoria tritici (septoriose du blé) par traitement préventif à
24 heures

10 On répète l'exemple 23 en prenant pour le composé B le propiconazole
dont on utilise un concentré soluble à 125 g/l, et en donnant au rapport A/B les
valeurs suivantes : 0,1 - 0,2 - 1.

On reporte les résultats correspondant à 90 % de destruction du
parasite.

15 On obtient le diagramme de la figure 26 qui montre une disposition des
points analogue à l'exemple 1, caractéristique d'une synergie.

Exemple 27 : Essai in vivo de l'association de A avec le prochloraze sur
Septoria nodorum (septoriose du blé) par traitement préventif à
20 24 heures

25 On répète l'exemple 21 en prenant pour le composé B le prochloraze,
et en réalisant des concentrés émulsionnables de A et de B à, respectivement,
150 et 320 g/l dans un mélange d'alcool benzylique et de solvant de type
aromatique dans lequel a été introduit un couple de tensio-actif constitué par de
l'huile de ricin éthoxylée par 33 moles d'oxyde d'éthylène et de
l'alkylarylsulfonate de calcium.

30 On réalise les émulsions comprenant A et/ou B diluées dans l'eau, de
manière à donner au rapport A/B les valeurs suivantes : 0,25 - 1 - 2. Dans tous
les cas on obtient également une émulsion diluée homogène.

On obtient le diagramme de la figure 27 qui montre une disposition des
points caractéristique d'une synergie.

Exemple 28 : Essai in vivo de l'association de A avec le tébuconazole sur
Septoria nodorum (septoriose du blé) par traitement préventif à
24 heures

5 On répète l'exemple 21 en prenant pour le composé B le tébuconazole
dont on utilise une suspension concentrée à 25 g/l, et en donnant au rapport A/B
les valeurs suivantes : 0,1 - 1 - 2. Les suspensions diluées comprenant A et/ou
B sont homogènes.

10 On obtient le diagramme de la figure 28 qui montre une disposition des
points caractéristique d'une synergie.

Exemple 29 : Essai in vivo de l'association de A avec le tébuconazole sur
Puccinia recondita (rouille brune du blé) par traitement préventif
15 à 24 heures

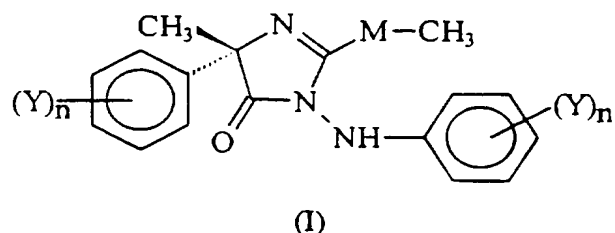
20 On répète l'exemple 22 en prenant pour le composé B le tébuconazole
dont on utilise une suspension concentrée à 25 g/l et en donnant au rapport A/B
les valeurs suivantes : 0,1 - 0,2 - 1 - 2. Les suspensions diluées comprenant A
et/ou B sont homogènes.

 On obtient le diagramme de la figure 29 qui montre une disposition des
points caractéristique d'une synergie.

25

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition fongicide comprenant un composé A de formule (I) :



- 10 dans laquelle :

- M représente un atome d'oxygène ou de soufre ;
- n est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- Y est un atome de fluor ou de chlore, ou un radical méthyle ;

- 15 et au moins un composé fongicide B choisi dans le groupe comprenant :

- les dérivés de l'acide dithiocarbamique et de ses sels comme le manèbe, le mancozèbe, le zinèbe, le métirame-zinc,
- les dérivés de l'acide phosphoreux comme les phosphites métalliques tel que le phoséthyl-Al, et l'acide phosphoreux lui-même et ses sels alcalins ou alcalino-terreux,
- les dérivés chlorés du benzène, tels que le chlorothalonil,
- les dérivés comprenant un hétérocycle renfermant de 1 à 2 atomes d'azote tels que le fluazinam, le fludioxonil, le prochloraz,
- les dérivés de triazoles tels que le bromuconazole, le cyproconazole, le difenoconazole, le diniconazole, l'epoxyconazole, le fenbuconazole, le flusilazole, le flutriafol, l'hexaconazole, le metconazole, le tebuconazole, le tetraconazole, le triticonazole,
- les dérivés dicarboximides comme le captane, le folpel, le captafol, l'iprodione, la procymidone, la vinchlozoline,
- le cuivre ou les dérivés organiques ou inorganiques du cuivre, comme l'oxychlorure de cuivre ou l'hydroxyde de cuivre,

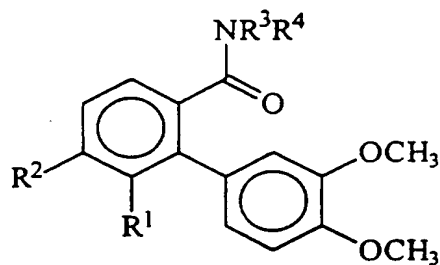
- les amides telles que le cymoxanil, le métalaxyl, le béalaxyl et l'oxadixyl,

- les dérivés de morpholine tels que le diméthomorphe, le dodémorphe, le tridémorphe, le fenpropimorphe, la fenpropidine, le triadimenol,

- les dérivés de type méthoxyacrylate tels que le méthyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-méthoxyacrylate, le méthyl-(E)-méthoximino[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetate, ou encore le N-méthyl-(E)-méthoxymino[2-(2,5-diméthyl phenoxy)méthyl]phenyl]acetamide,

- les dérivés de guanidine tels que la dodine,

- un dérivé de type phénylbenzamide de formule (II) :



(II)

dans laquelle :

- R¹ et R², identiques ou différents, sont un atome d'hydrogène ou d'halogène, ou un radical alkyle éventuellement halogéné, et

- R³ et R⁴, identiques ou différents, sont un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

ladite composition comprenant les composants A et B dans un rapport en poids A/B, compris entre 0,0005 et 50, de préférence entre 0,001 et 10.

2. Composition fongicide selon la revendication 1 caractérisée en ce que le composé A est le composé de formule (I) dans laquelle M est un atome de soufre et n est égal à 0, encore appelé la (4-S) 4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one.

3. Composition fongicide selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé B a pour signification l'un des dérivés suivants :

- un dérivé de l'acide dithiocarbamique et de ses sels choisi parmi le manèbe, le mancozèbe, le métirame-zinc,

- un dérivé de l'acide phosphoreux choisi parmi le phoséthyl-Al, et l'acide phosphoreux lui-même et ses sels de calcium ou de potassium,

5 - le chlorothalonil,

- un dérivé comprenant un hétérocycle renfermant de 1 à 2 atomes d'azote choisi parmi le fluazinam, le fludioxonil, le prochloraz,

- un dérivé de triazole choisi parmi le bromuconazole, le difenoconazole, l'époxyconazole, le tebuconazole, le triticonazole,

10 - un dérivé dicarboximide choisi parmi le folpel ou l'iprodione,

- un dérivé du cuivre choisi parmi l'oxychlorure de cuivre ou l'hydroxyde de cuivre,

- une amide choisi parmi le cymoxanil, le métalaxyl ou l'oxadixyl,

15 - le diméthomorphe,

- le dérivé de type phénylbenzamide qui répond à la formule (I) dans laquelle R¹ représente un atome d'hydrogène, R² représente un radical trifluorométhyl, R³ représente un radical méthyle et R⁴ représente un radical éthyle, autrement dit le dérivé de type phénylbenzamide appelé N-méthyl-N-éthyl-2-(3,4-diméthoxyphényl)-4-trifluorométhylbenzamide.

20

4. Composition fongicide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composé B est choisi parmi le phoséthyl Al, le mancozèbe, le cymoxanil, le diméthomorphe, l'oxadixyl ou le N-méthyl-N-éthyl-2-(3,4-diméthoxyphényl)-4-trifluorométhylbenzamide.

25

5. Composition fongicide selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que, lorsque le composant B est le phoséthyl-Al, le rapport A/B est compris entre 0,001 et 2, de préférence entre 0,002 et 1.

30

6. Composition fongicide selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que, lorsque le composant B est le N-méthyl-N-éthyl-2-(3,4-diméthoxyphényl)-4-trifluorométhylbenzamide, le rapport A/B est compris entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,2 et 10, et de façon encore plus préférée entre 0,25 et 4.

35

5 7. Composition fongicide selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que, lorsque le composant B est le cymoxanil, le rapport A/B est compris entre 0,05 et 4, de préférence entre 0,2 et 4, et de façon encore plus préférée entre 0,25 et 4.

10 8. Composition fongicide selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que, lorsque le composant B est l'oxadixyl, le rapport A/B est compris entre 0,5 et 30, de préférence entre 0,5 et 10.

9. Composition fongicide selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que, lorsque le composant B est le mancozèbe, le rapport A/B est compris entre 0,02 et 2, de préférence entre 0,1 et 1.

15 10. Composition fongicide selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que, lorsque le composant B est le diméthomorphe, le rapport A/B est compris entre 0,1 et 2, de préférence entre 0,2 et 1.

20 11. Composition fongicide selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu' elle comprend les composés A et B en mélange avec les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture et les agents tensio-actifs également acceptables en agriculture.

25 12. Composition fongicide selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu' elle comprend de 0,05 à 95 % (en poids) de matière active.

30 13. Procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique sur les parties aériennes des végétaux une quantité efficace et non phytotoxique d'une composition fongicide selon l'une des revendications 1 à 12.

14. Procédé de lutte selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on applique 10 à 5000 g/ha de composition.

Figure 1

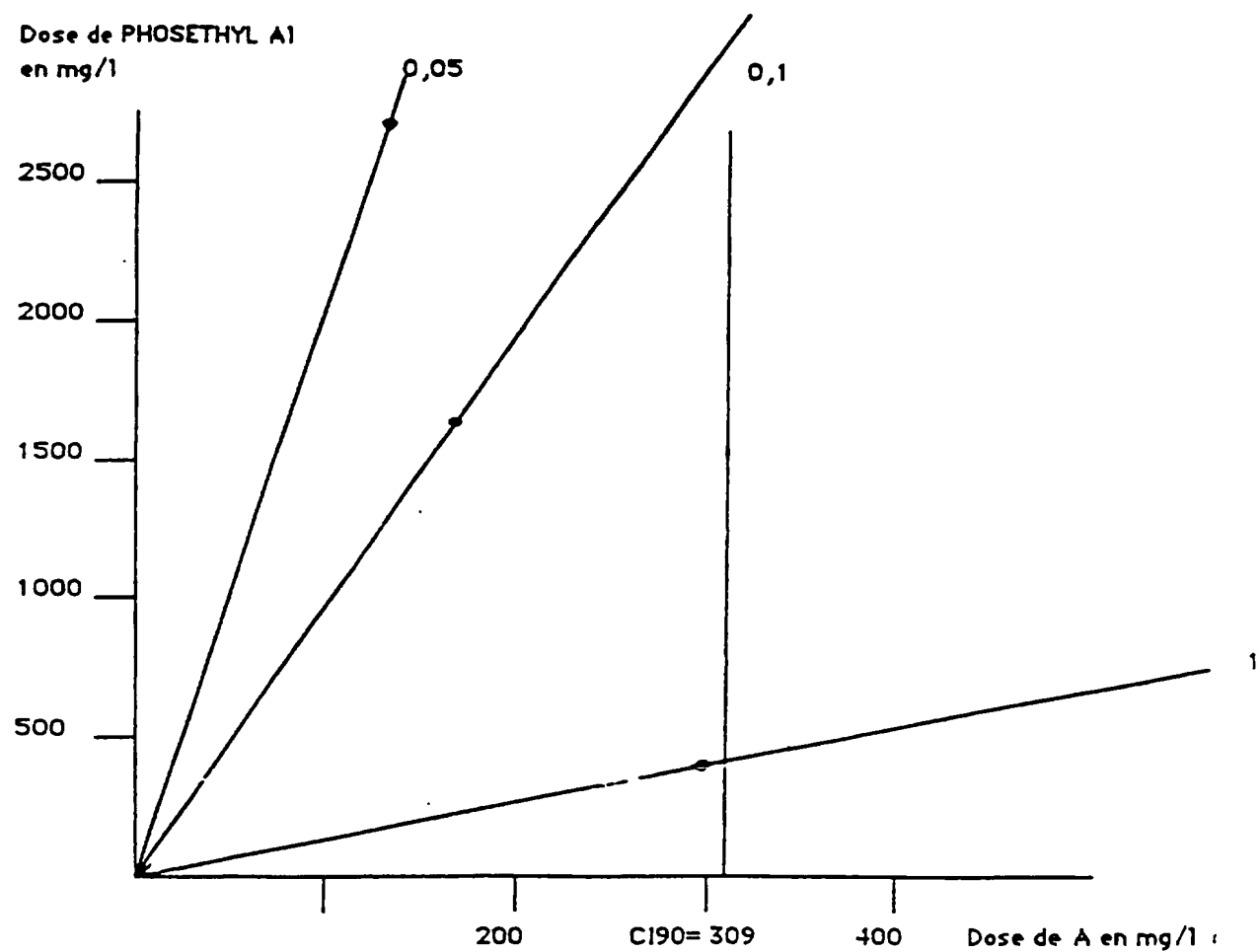


Figure 2

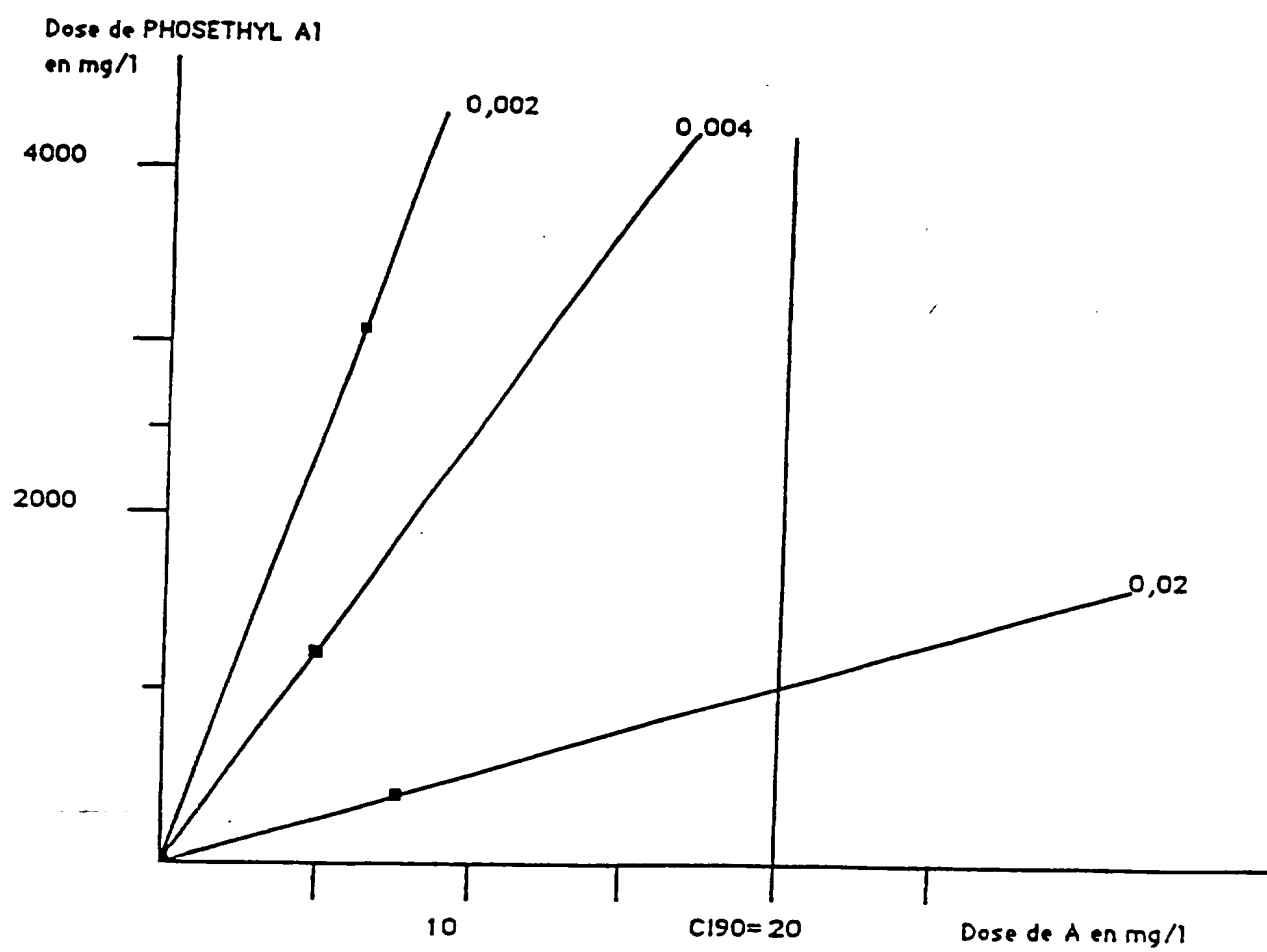


Figure 3

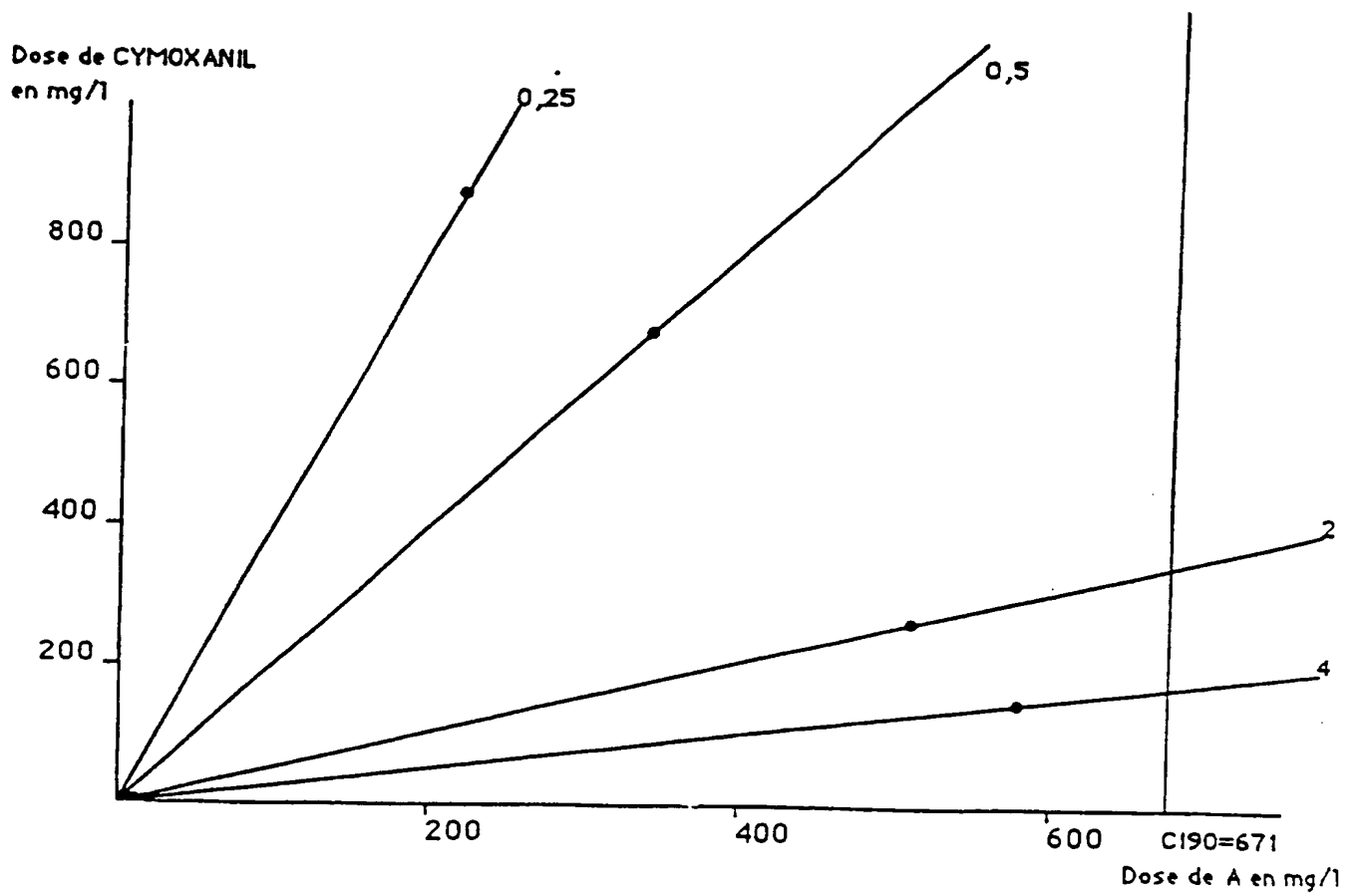


Figure 4

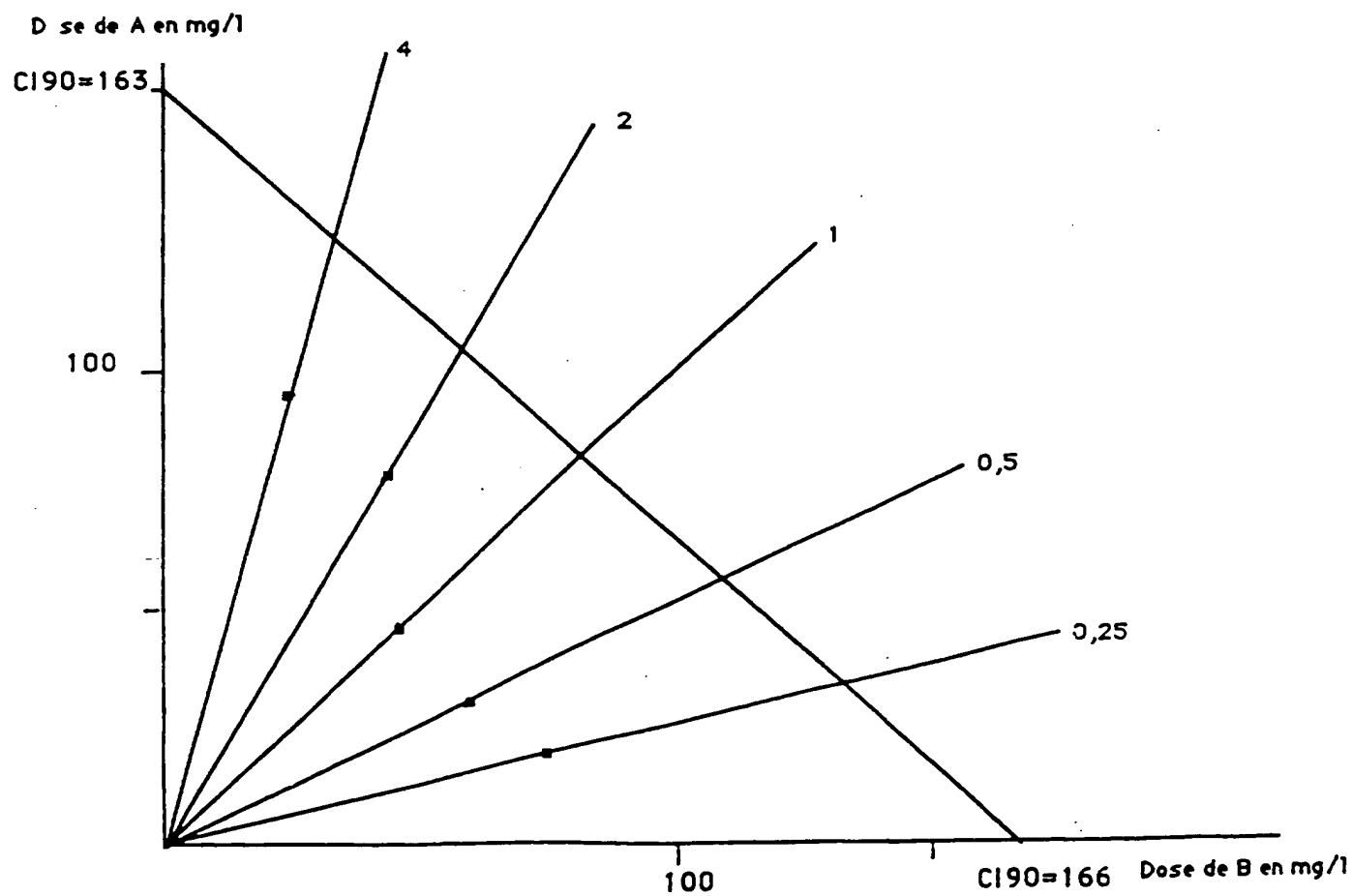


Figure 5

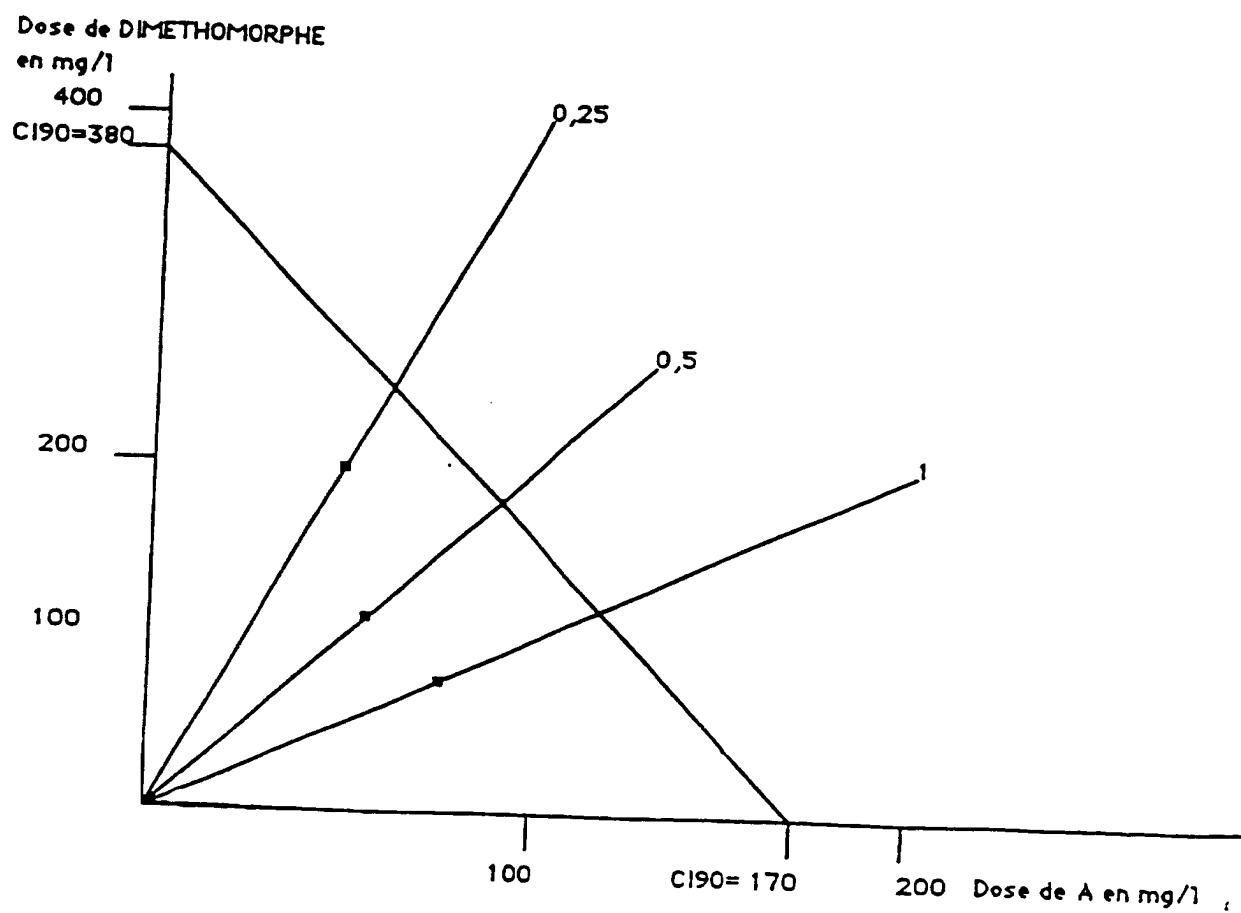


Figure 6

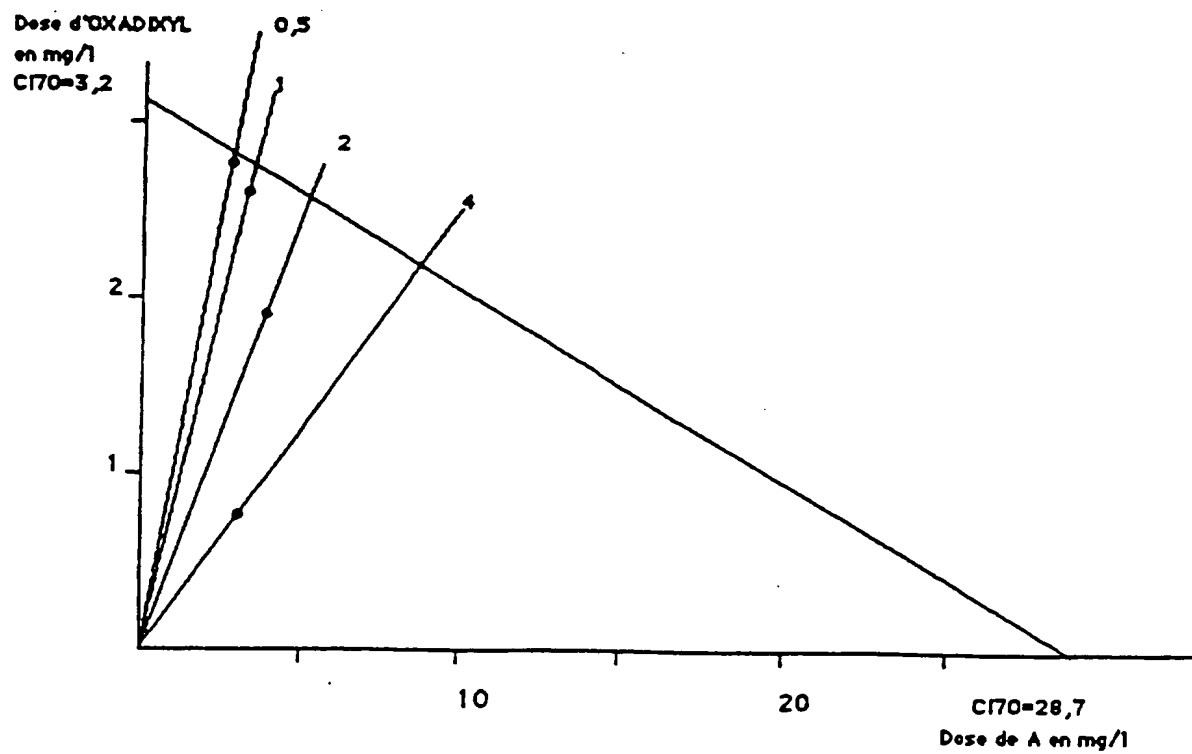


Figure 7

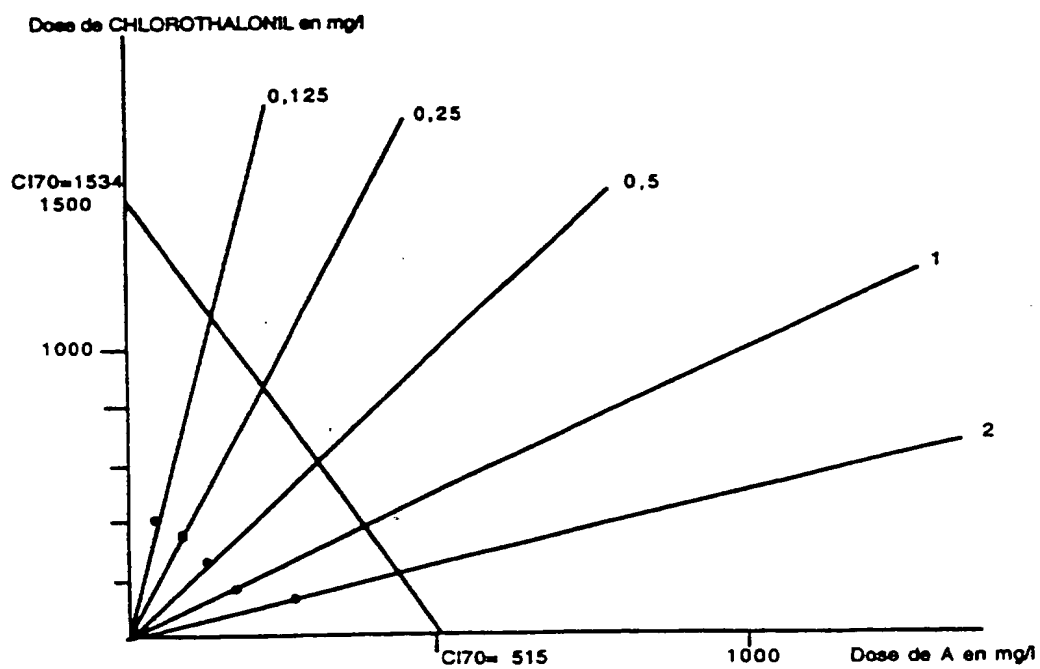


Figure 8

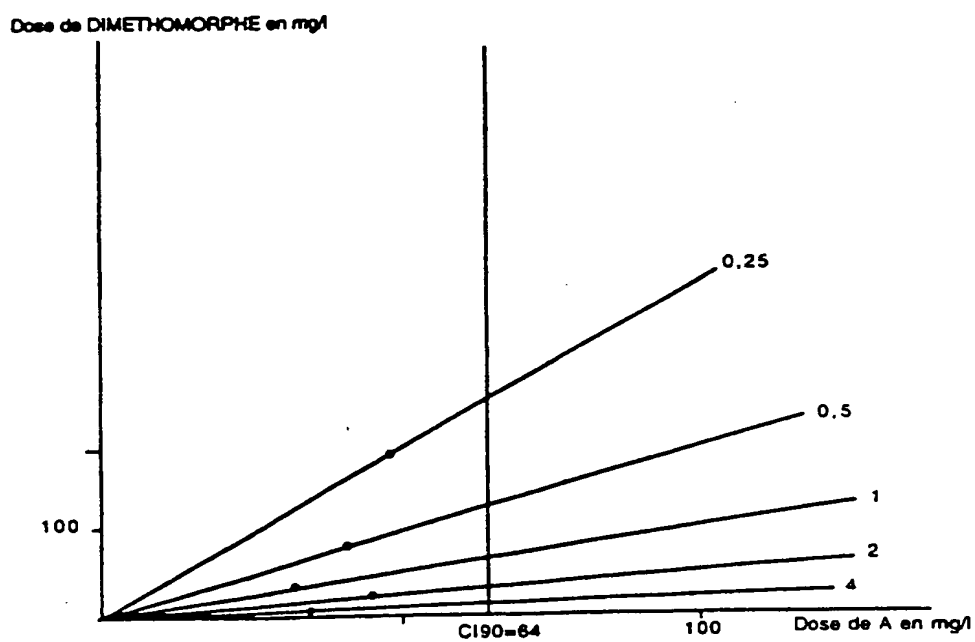


Figure 9

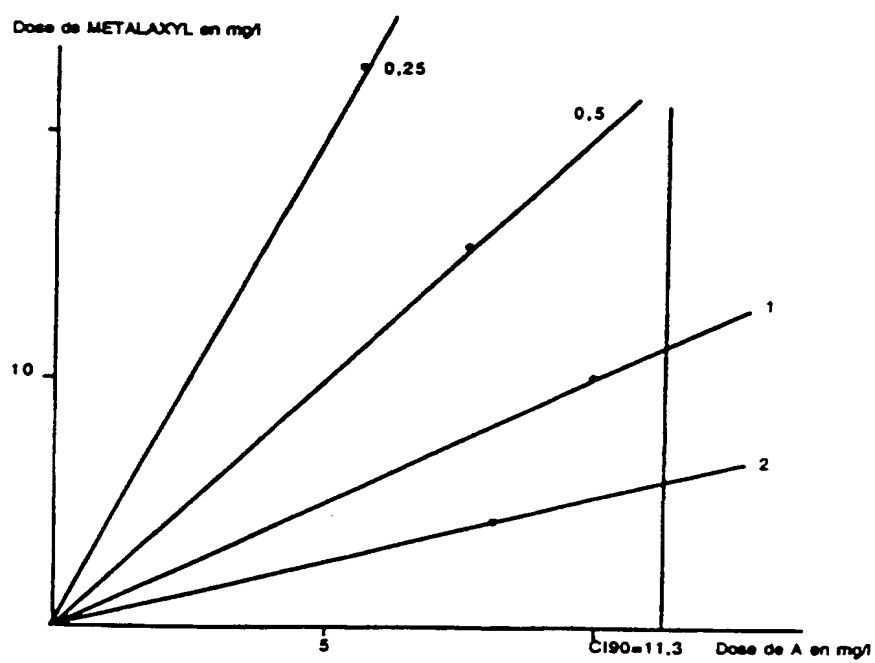


Figure 10

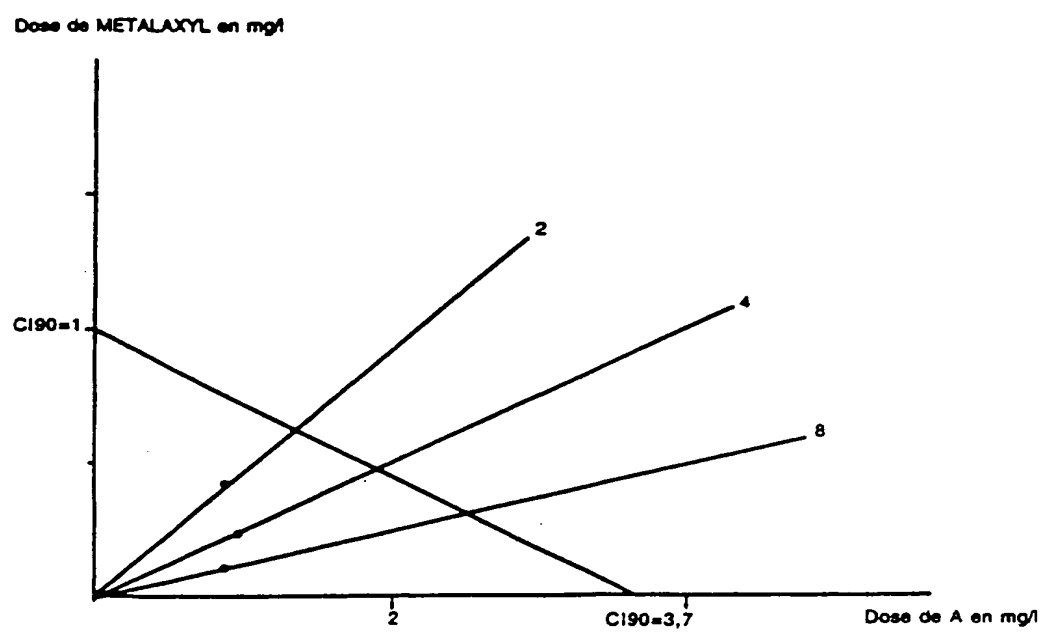


Figure 11

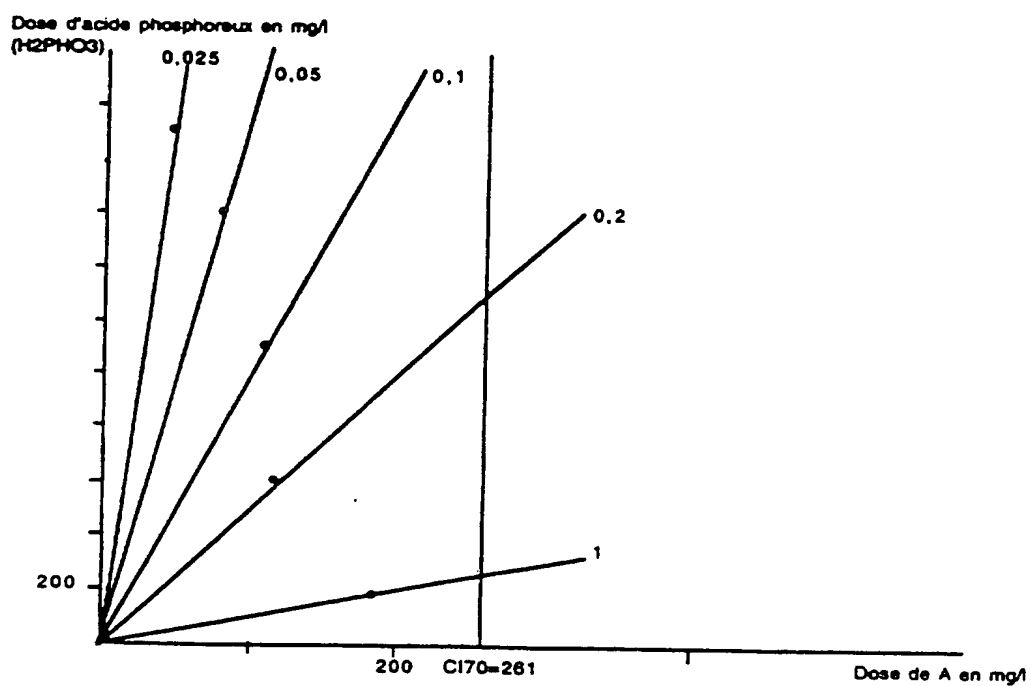


Figure 12

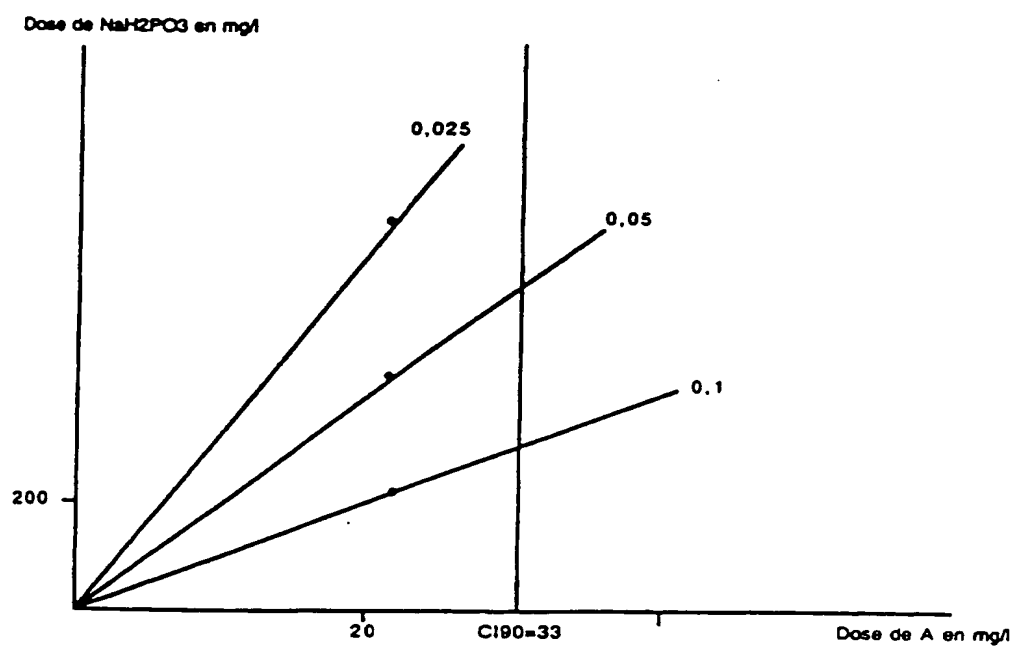


Figure 13

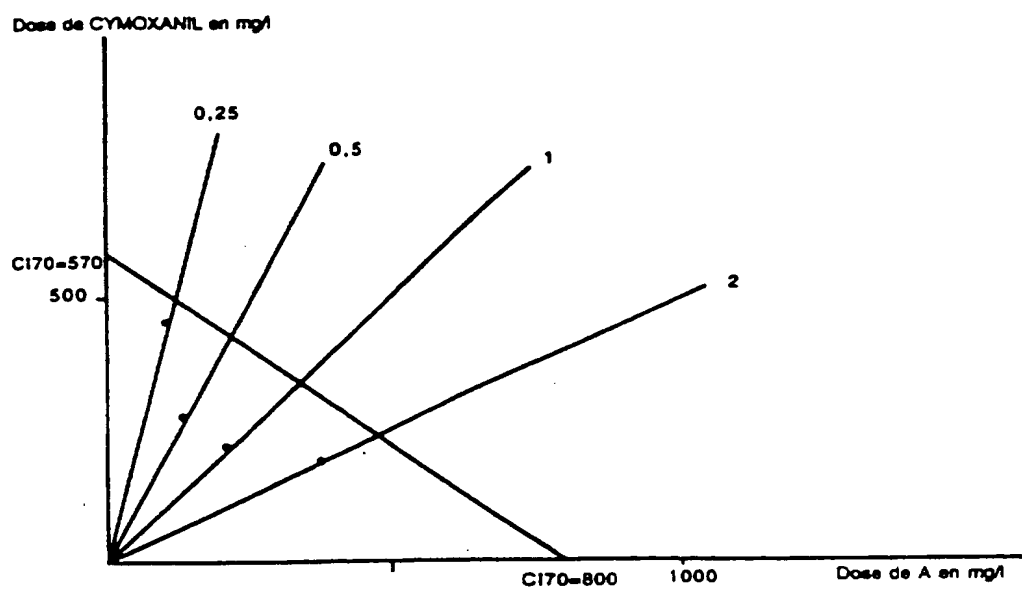


Figure 14

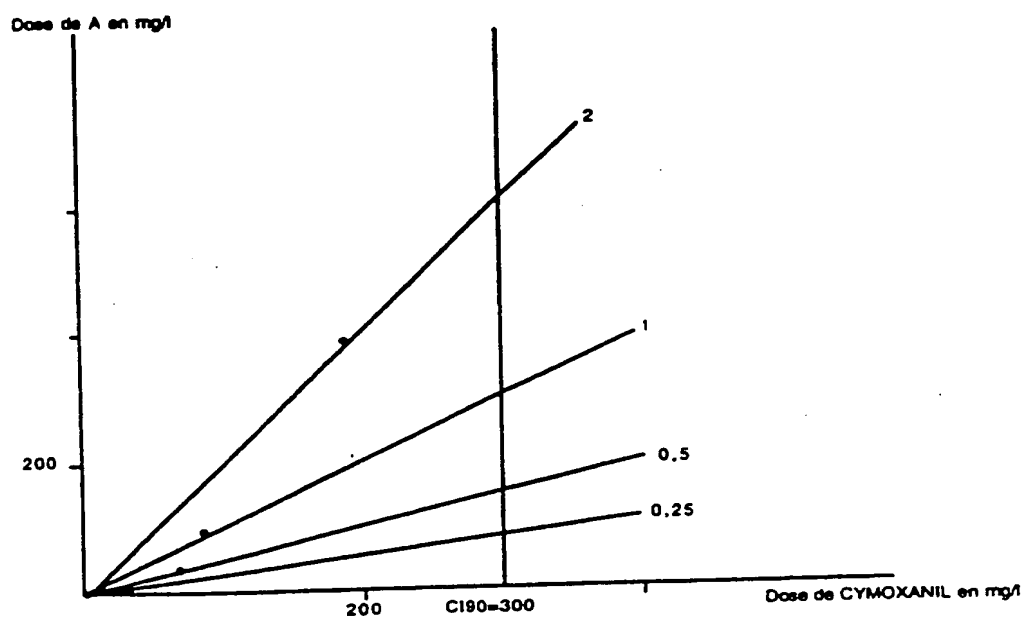


Figure 15

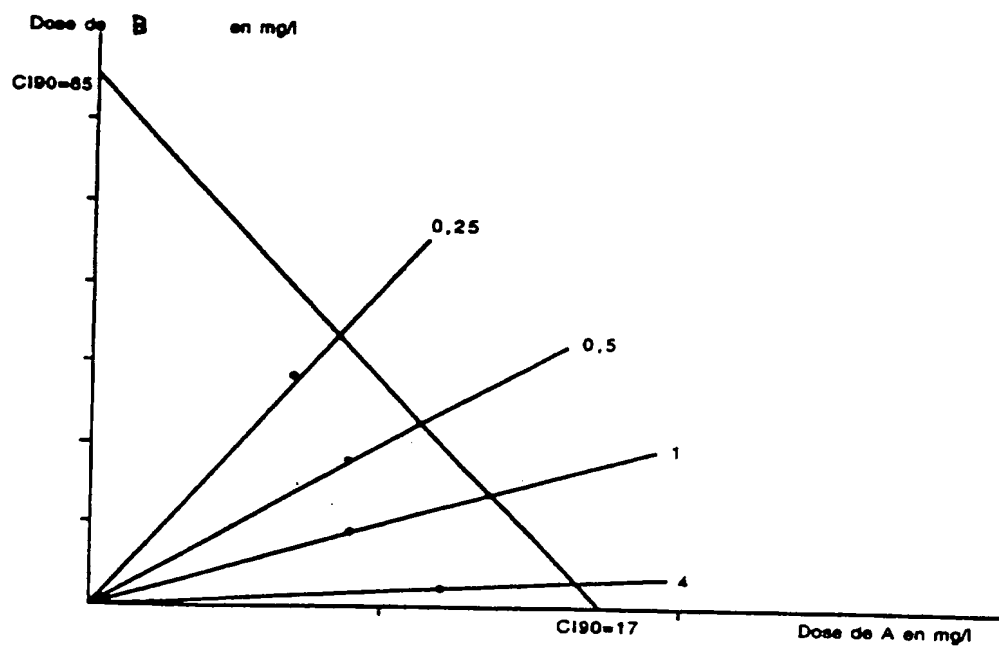


Figure 16

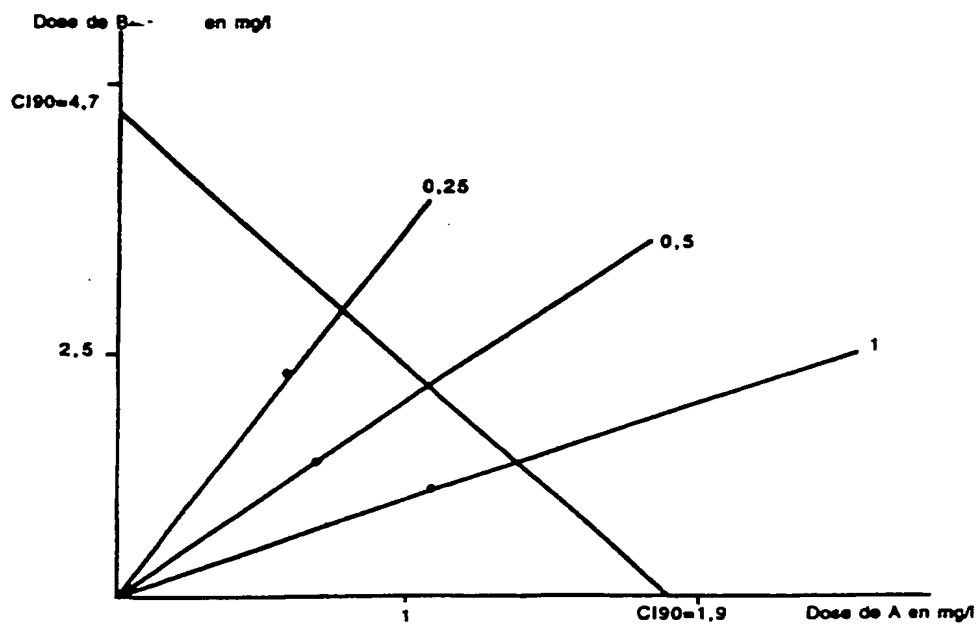


Figure 17

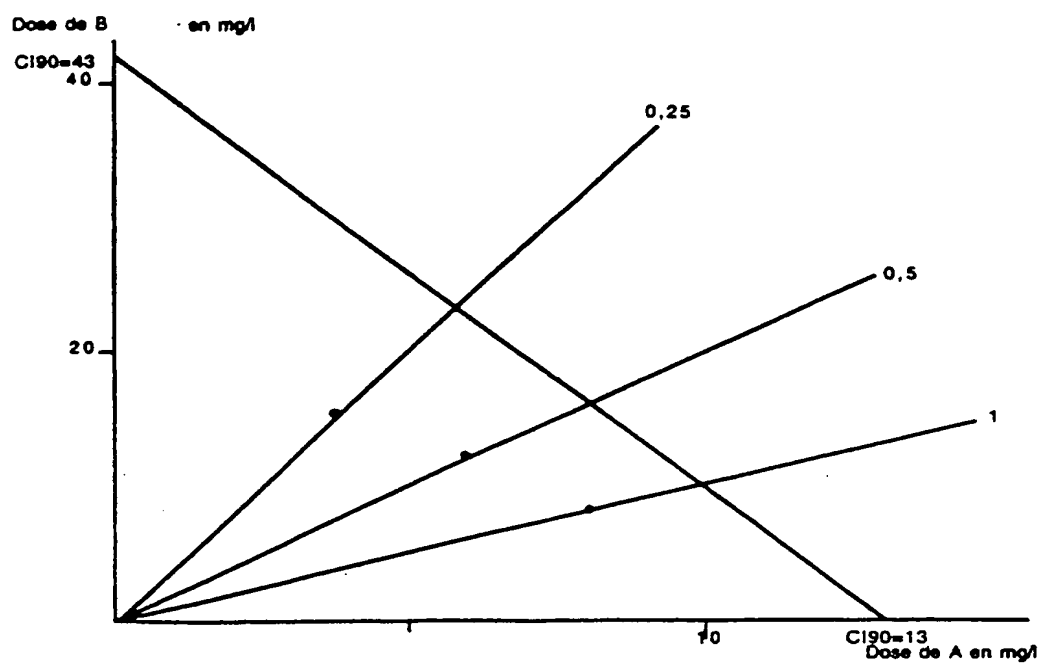


Figure 18

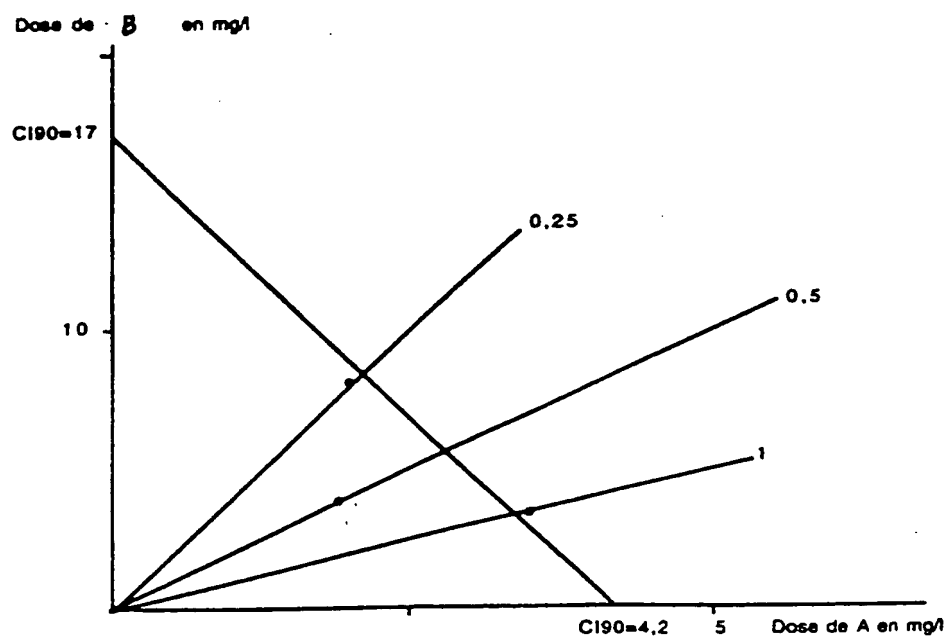


Figure 19

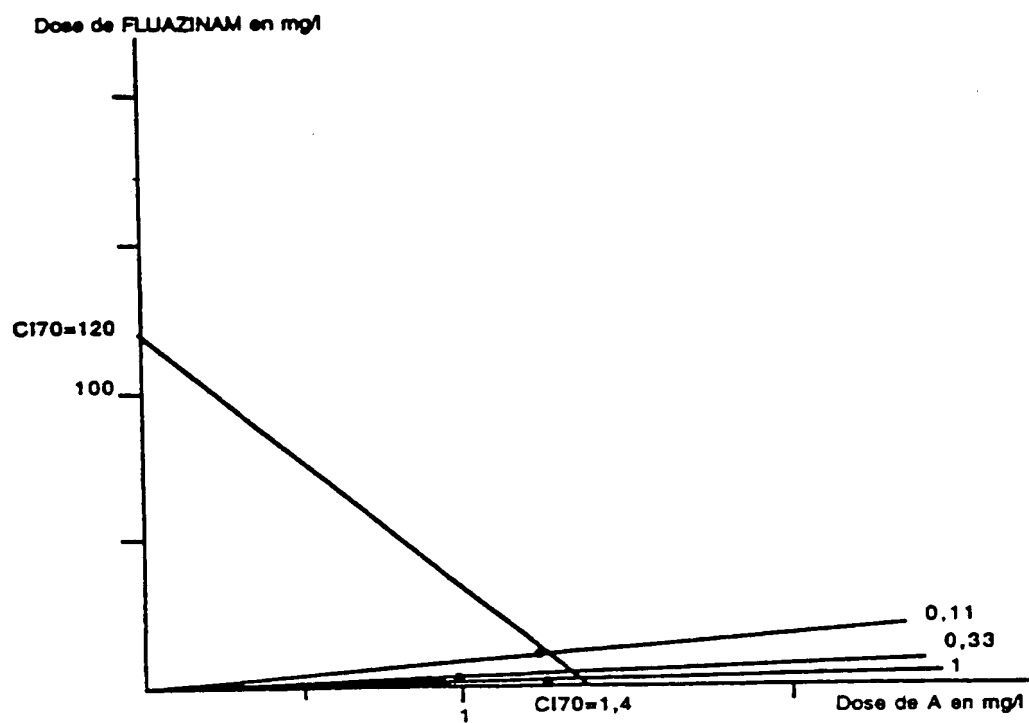


Figure 20

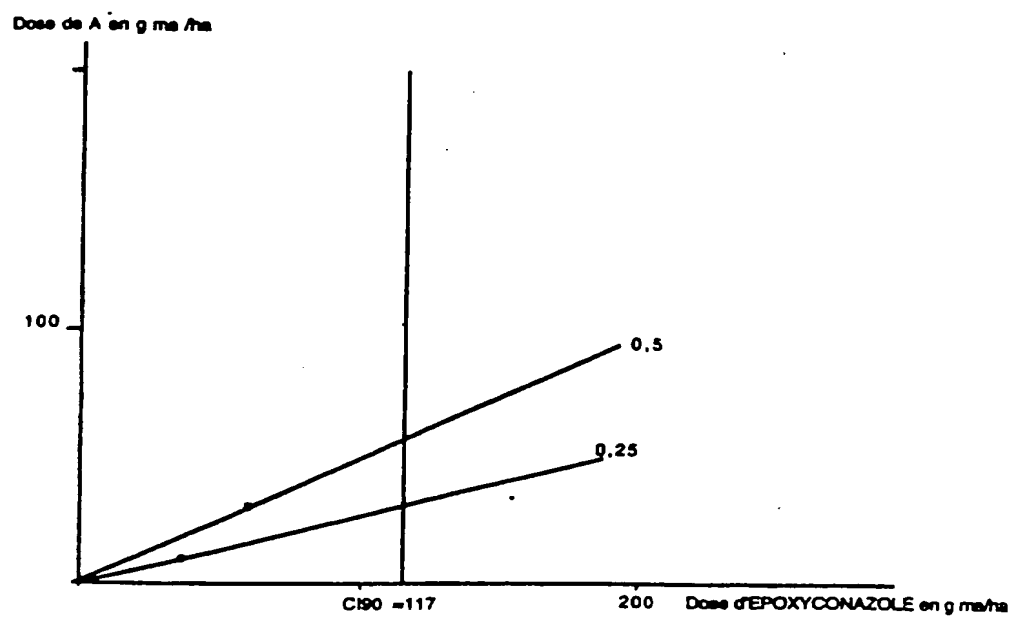


Figure 21

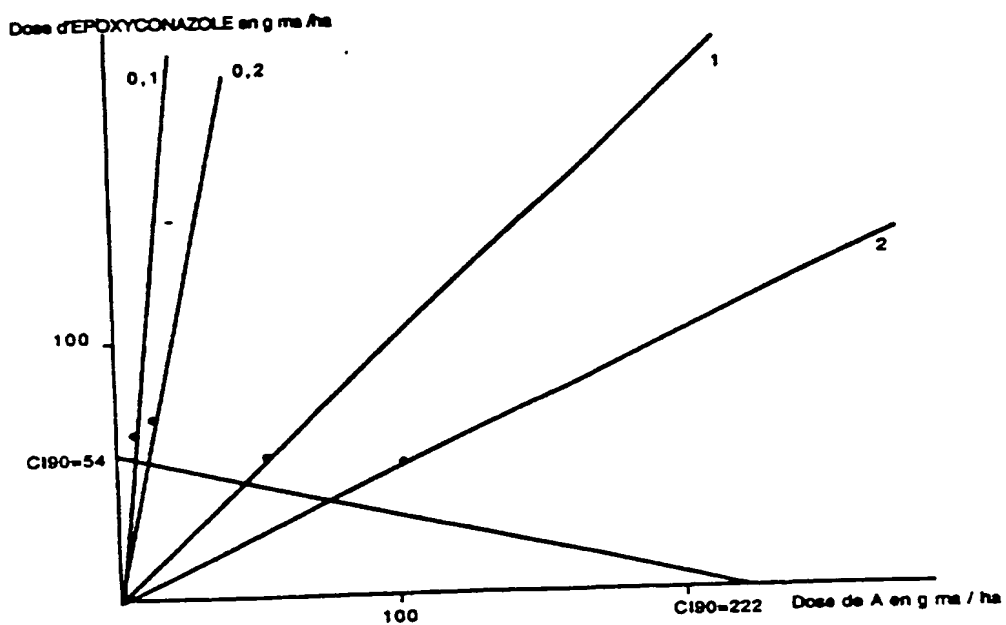


Figure 22

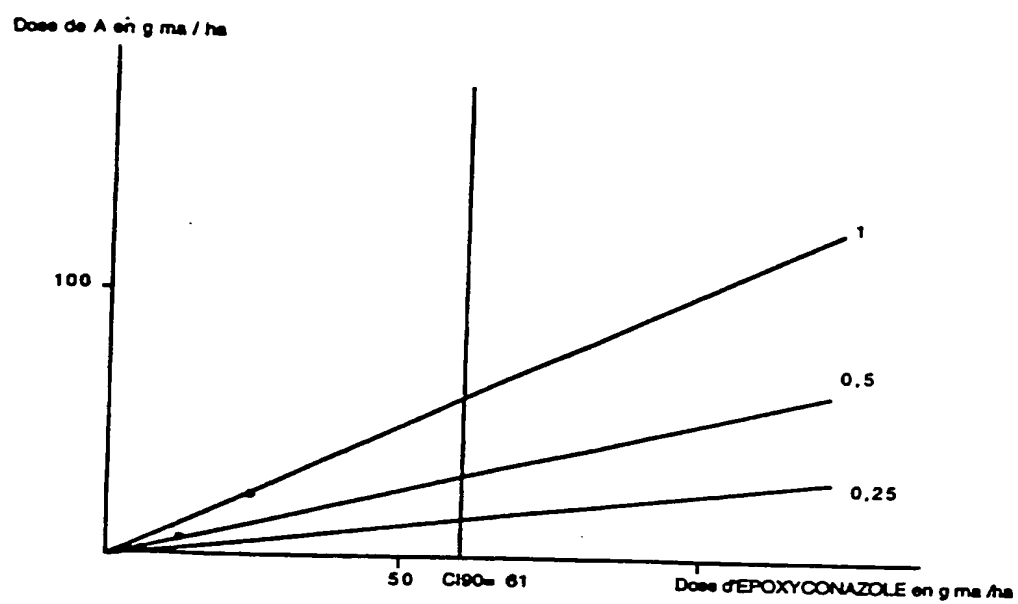


Figure 23

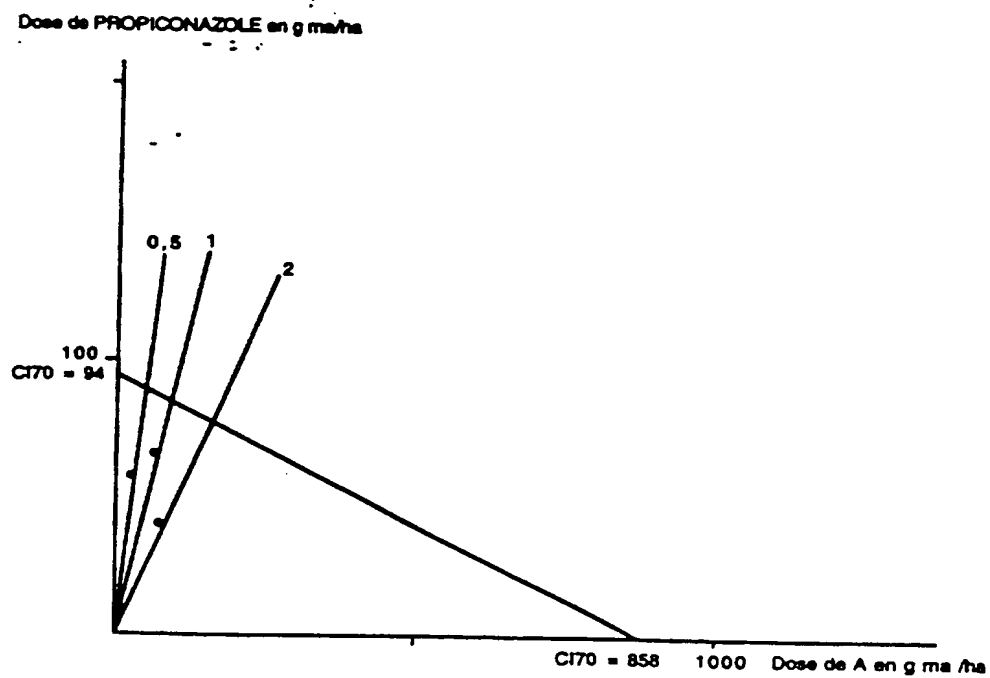


Figure 24

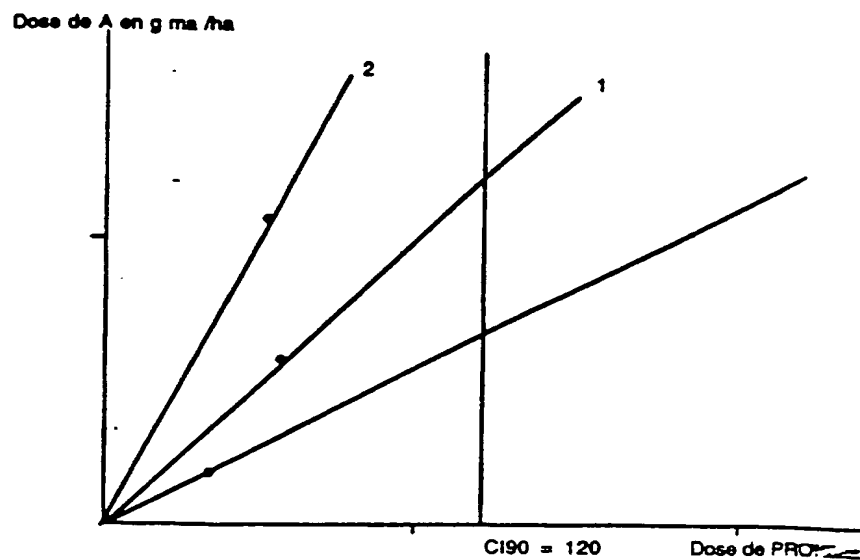


Figure 25

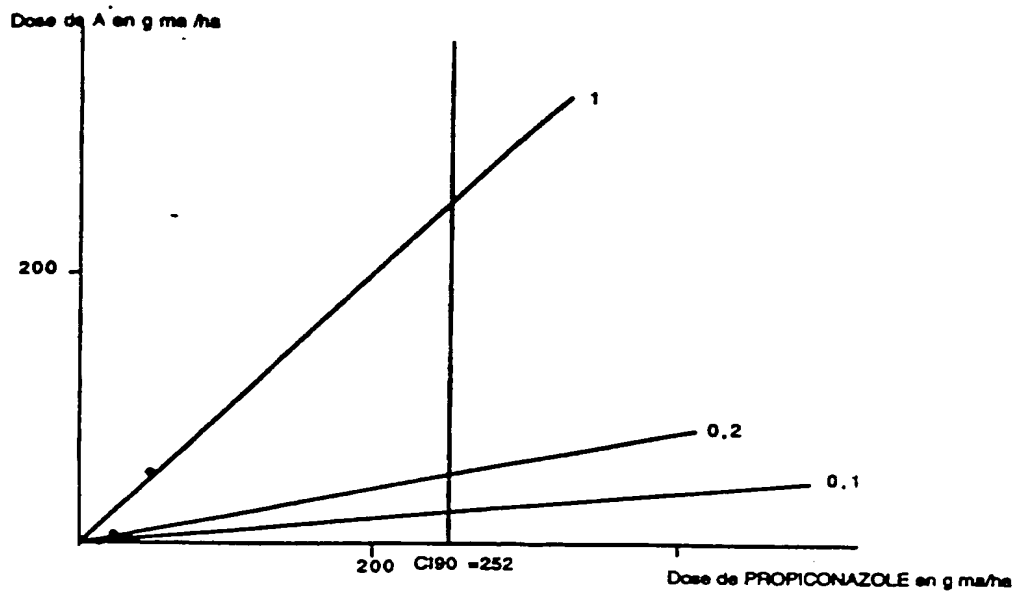


Figure 26

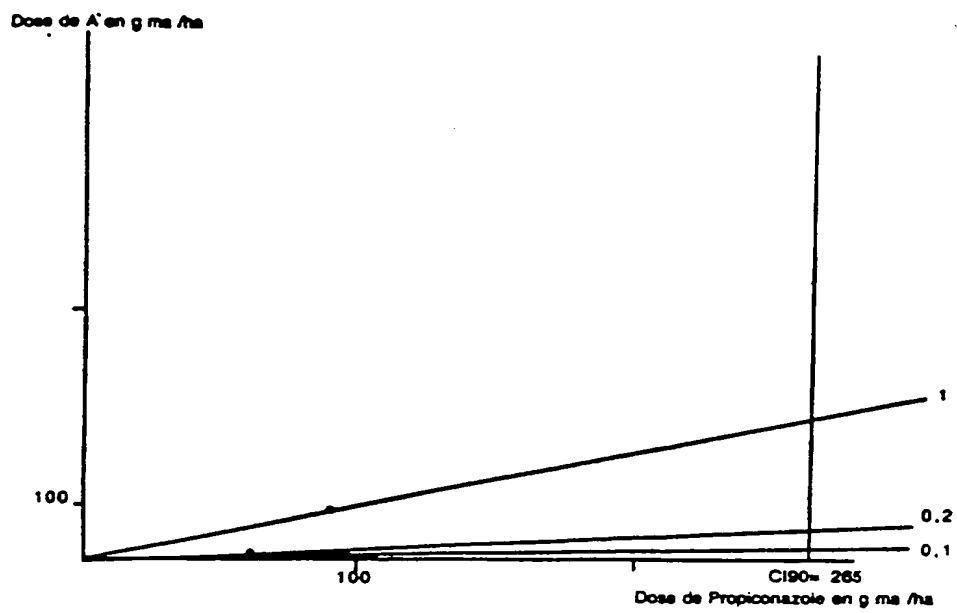


Figure 27

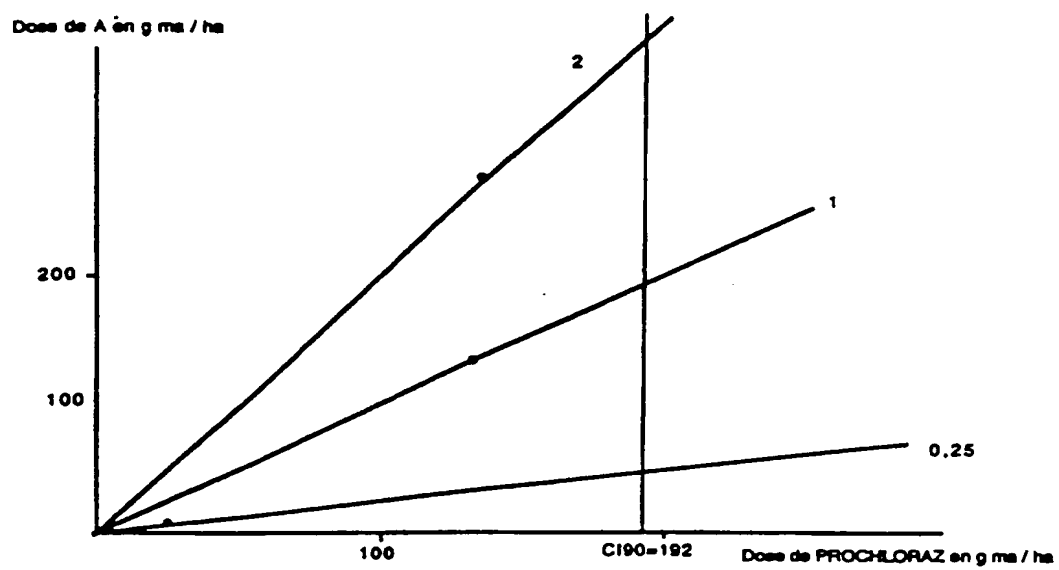


Figure 28

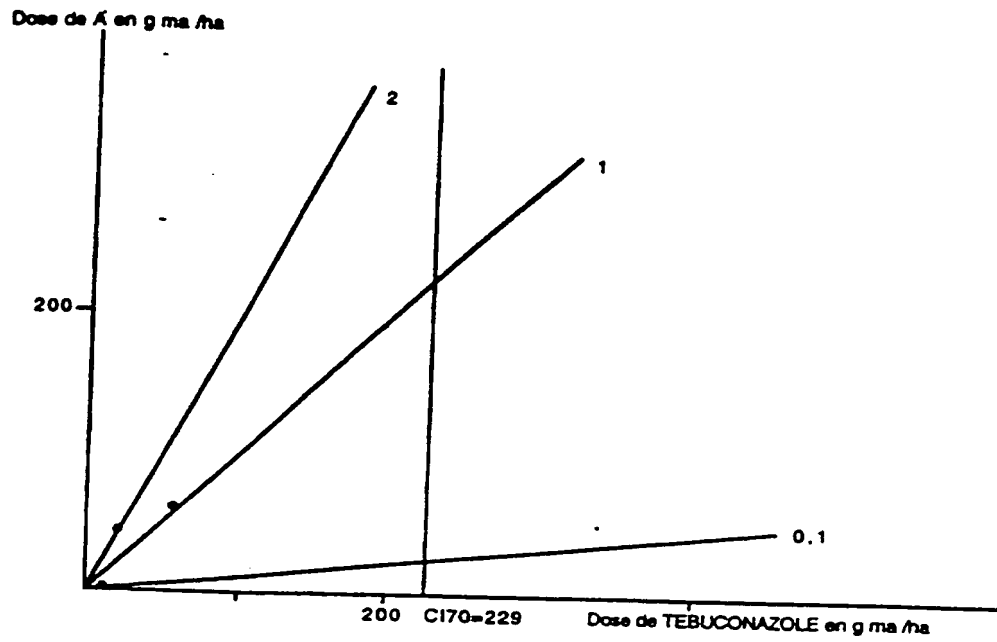
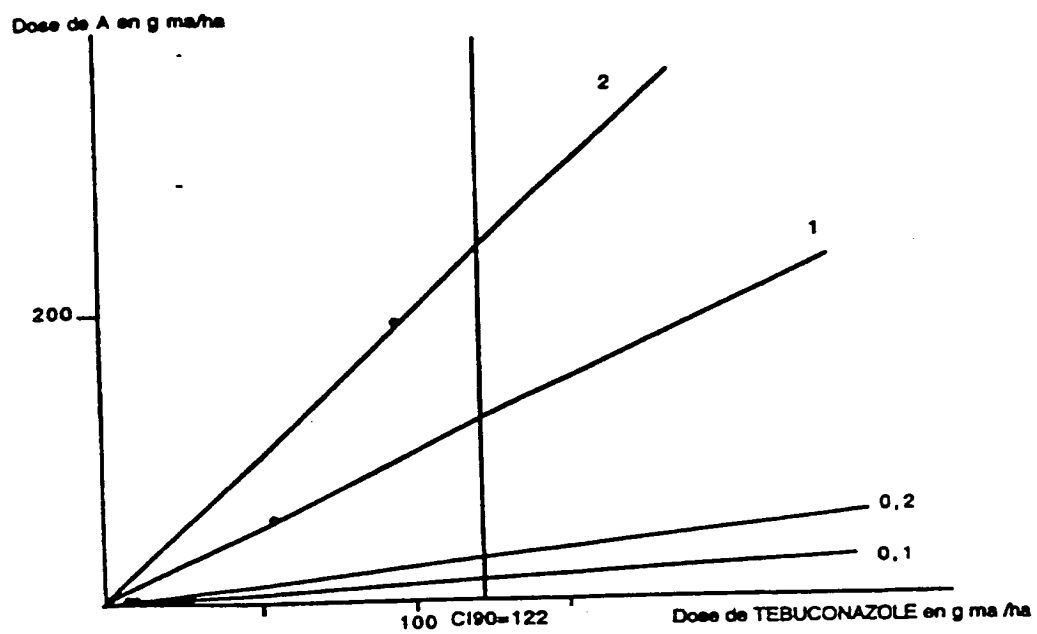


Figure 29



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC 1/FR 95/00972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N43/50 //(A01N43/50, 59:26, 57:12, 47:38, 47:34, 47:14, 43:76,
43:653, 43:54, 43:40, 37:50, 37:46, 37:38, 37:34)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,93 24467 (E.I.DU PONT DE NEMOURS) 9 December 1993 see page 1, paragraph 5 - page 10 see page 79, paragraph 2 - page 81, paragraph 1 *page 83, table A, compound 1* see page 128, line 29 - page 129, line 15 see page 138, line 16 - page 139, line 2 ---	1-5,7-14
A	EP,A,0 551 048 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 14 July 1993 cited in the application see the whole document ---	1-14
A	EP,A,0 599 749 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 1 June 1994 see the whole document ---	1-14
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 1995

Date of mailing of the international search report

15.11.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (- 31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PL./FR 95/00972

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	EP, A, 0 629 616 (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 21 December 1994 see the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PC1/FR 95/00972

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9324467	09-12-93	EP-A- 0642502	15-03-95
EP-A-551048	14-07-93	FR-A- 2685328	25-06-93
		AU-B- 651021	07-07-94
		AU-A- 3031092	01-07-93
		AU-B- 7449994	05-01-95
		CA-A- 2085192	21-06-93
		CN-A- 1074215	14-07-93
		HU-A- 69748	28-09-95
		JP-A- 5271198	19-10-93
		PL-A- 297064	13-12-93
		SI-A- 9200391	30-06-93
		ZA-A- 9209772	14-06-93
EP-A-599749	01-06-94	FR-A- 2698359	27-05-94
		AU-B- 5188093	09-06-94
		BG-A- 98239	15-07-94
		BR-A- 9304573	14-06-94
		CA-A- 2103192	26-05-94
		CZ-A- 9302533	15-06-94
		FI-A- 935228	26-05-94
		HU-A- 65906	28-07-94
		JP-A- 6211804	02-08-94
		NZ-A- 250216	26-07-95
		PL-A- 301187	30-05-94
		SI-A- 9300611	30-06-94
		ZW-A- 15993	27-04-94
EP-A-0629616	21-12-94	FR-A- 2706455	23-12-94
		FR-A- 2706456	23-12-94
		AU-B- 6458694	22-12-94
		BG-A- 98855	31-05-95
		BR-A- 9401828	17-01-95
		CA-A- 2125236	19-12-94
		CZ-A- 9401491	18-01-95
		FI-A- 942911	19-12-94
		HU-A- 67152	28-02-95
		PL-A- 303864	09-01-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derr : Internationale No

PC : /FR 95/00972

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A01N43/50 //(A01N43/50, 59:26, 57:12, 47:38, 47:34, 47:14, 43:76, 43:653, 43:54, 43:40, 37:50, 37:46, 37:38, 37:34)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO,A,93 24467 (E.I.DU PONT DE NEMOURS) 9 Décembre 1993 voir page 1, alinéa 5 - page 10 voir page 79, alinéa 2 - page 81, alinéa 1 * page 83, tableau A, composé 1 * voir page 128, ligne 29 - page 129, ligne 15 voir page 138, ligne 16 - page 139, ligne 2 ---	1-5,7-14
A	EP,A,0 551 048 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 14 Juillet 1993 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-14
A	EP,A,0 599 749 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 1 Juin 1994 voir le document en entier ---	1-14

-/-

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 Octobre 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15.11.95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (- 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lamers, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dernière Internationale No
PC1/FR 95/00972

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,A	EP,A,0 629 616 (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 21 Décembre 1994 voir le document en entier -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PC1/FR 95/00972

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9324467	09-12-93	EP-A- 0642502	15-03-95
EP-A-551048	14-07-93	FR-A- 2685328	25-06-93
		AU-B- 651021	07-07-94
		AU-A- 3031092	01-07-93
		AU-B- 7449994	05-01-95
		CA-A- 2085192	21-06-93
		CN-A- 1074215	14-07-93
		HU-A- 69748	28-09-95
		JP-A- 5271198	19-10-93
		PL-A- 297064	13-12-93
		SI-A- 9200391	30-06-93
		ZA-A- 9209772	14-06-93
EP-A-599749	01-06-94	FR-A- 2698359	27-05-94
		AU-B- 5188093	09-06-94
		BG-A- 98239	15-07-94
		BR-A- 9304573	14-06-94
		CA-A- 2103192	26-05-94
		CZ-A- 9302533	15-06-94
		FI-A- 935228	26-05-94
		HU-A- 65906	28-07-94
		JP-A- 6211804	02-08-94
		NZ-A- 250216	26-07-95
		PL-A- 301187	30-05-94
		SI-A- 9300611	30-06-94
		ZW-A- 15993	27-04-94
EP-A-0629616	21-12-94	FR-A- 2706455	23-12-94
		FR-A- 2706456	23-12-94
		AU-B- 6458694	22-12-94
		BG-A- 98855	31-05-95
		BR-A- 9401828	17-01-95
		CA-A- 2125236	19-12-94
		CZ-A- 9401491	18-01-95
		FI-A- 942911	19-12-94
		HU-A- 67152	28-02-95
		PL-A- 303864	09-01-95